

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-226102

(P2001-226102A)

(43)公開日 平成13年8月21日 (2001.8.21)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 01 B 3/32  
3/54  
H 01 M 8/06

識別記号

F I  
C 01 B 3/32  
3/54  
H 01 M 8/06

テマコード(参考)  
A 4 G 0 4 0  
5 H 0 2 7  
G

審査請求 未請求 請求項の数21 OL (全21頁)

(21)出願番号 特願2000-38710(P2000-38710)  
(22)出願日 平成12年2月16日 (2000.2.16)

(71)出願人 000003218  
株式会社豊田自動織機製作所  
愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地  
(72)発明者 金原 雅彦  
愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会  
社豊田自動織機製作所内  
(72)発明者 磯貝 嘉宏  
愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会  
社豊田自動織機製作所内  
(74)代理人 100068755  
弁理士 恩田 博宣 (外1名)

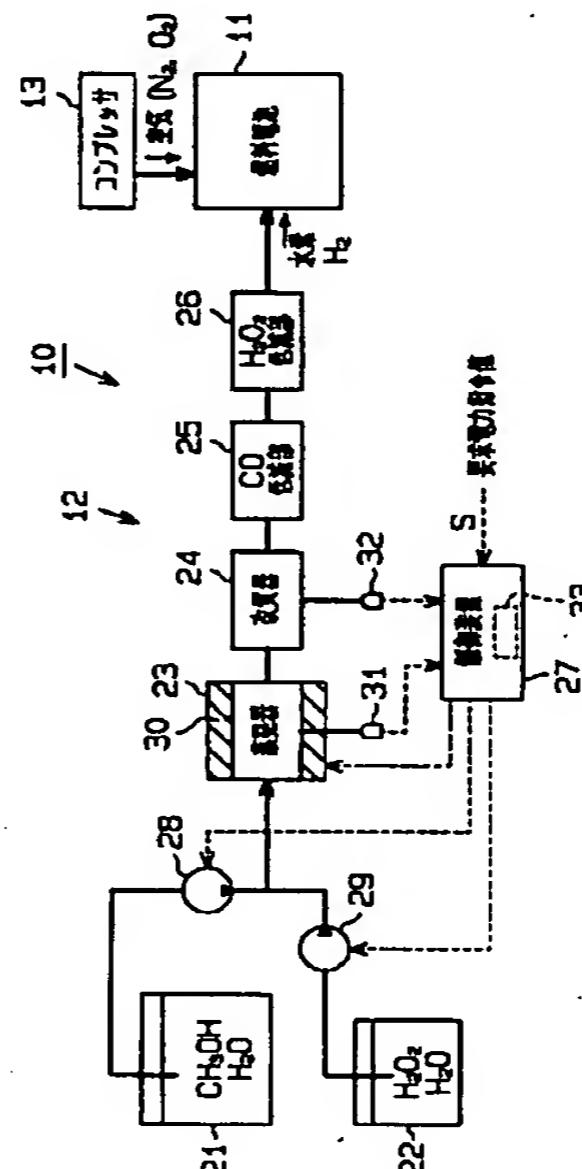
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 燃料改質方法、燃料改質装置及び燃料電池システム

(57)【要約】

【課題】 吸熱反応と発熱反応を共存させた改質反応を採用することで、加熱装置などの機器を省略または小型にし、しかも酸化剤を空気などの気体に代えて液体とし、システム全体の小型化およびエネルギー効率の向上を図る。

【解決手段】 燃料改質装置12は、メタノールと水と過酸化水素を改質反応の原料とする。各燃料タンク21, 22にはメタノール水溶液と過酸化水素水溶液が燃料原料として収容されている。制御装置27は温度センサ32の検出値に基づきポンプ28, 29を駆動制御し、蒸発器23を介して改質器24に投入される燃料原料の投入量比率(つまり燃料組成)を制御する。改質器24では、メタノール水蒸気改質反応(吸熱反応)と、メタノール過酸化水素改質反応(発熱反応)が共存し、反応熱の収支をバランスさせるように燃料組成を制御するオートサーマル方式を採用している。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭化水素系化合物と水と過酸化水素を燃料の必須の原料とし、前記燃料を気化状態とした所定組成の燃料ガスを改質反応温度にて触媒下で改質反応させて水素を含む改質ガスを得る燃料改質方法。

【請求項2】 炭化水素系化合物は水溶性であり原料の状態で液体で使用する請求項1に記載の燃料改質方法。

【請求項3】 前記燃料ガスは、前記改質反応における吸熱反応と発熱反応の反応熱収支が釣り合うオートサーマル条件を満たす組成とする請求項1又は2に記載の燃料改質方法。

【請求項4】 前記水素を含む改質ガスを燃料電池の水素源として供給する請求項1～3のいずれか一項に記載の燃料改質方法。

【請求項5】 炭化水素系化合物と水と過酸化水素を燃料の必須の原料とし、所定組成比の1種の燃料原料のみを収容する、または互いに組成が異なるとともに少なくとも混合することで全ての原料を含む組成になる複数種の燃料原料を個別に収容する燃料収容手段と、

前記燃料収容手段から供給された燃料原料を加熱気体状態にする気化手段と、

前記気化手段から供給された燃料ガスを、改質反応温度の触媒下で改質反応させて水素を含むガスを生成させる改質手段と、

前記改質手段に供給される燃料ガスの供給制御をする燃料供給制御手段とを備えた燃料改質装置。

【請求項6】 前記炭化水素系化合物は水溶性であり、前記燃料収容手段に収容される原料の状態では液体である請求項5に記載の燃料改質装置。

【請求項7】 請求項5又は6に記載の燃料改質装置において、

前記改質手段における改質反応での吸熱反応と発熱反応の反応熱収支が釣り合うオートサーマル条件を満たす組成の燃料ガスを前記改質手段に投入する燃料改質装置。

【請求項8】 請求項5～7のいずれか一項に記載の燃料改質装置において、

前記燃料供給制御手段は、外部からの要求水素量指令に基づいて、前記改質手段に投入される燃料ガス中の炭化水素系化合物量が要求水素量に略比例するように燃料投入量を制御する投入量制御手段を備えている燃料改質装置。

【請求項9】 請求項5～8のいずれか一項に記載の燃料改質装置において、

前記改質手段の下流側に未反応の過酸化水素を除去する過酸化水素除去手段を設けた燃料改質装置。

【請求項10】 請求項5～8のいずれか一項に記載の燃料改質装置において、

前記改質手段に供給する過酸化水素を製造する過酸化水素製造手段を設けた燃料改質装置。

【請求項11】 請求項6～10のいずれか一項に記載

の燃料改質装置において、

水溶性の炭化水素系化合物と水と過酸化水素をオートサーマル条件組成の近傍範囲内の所定組成比に混合した1液の燃料原料のみを前記燃料収容手段に収容する1液式の燃料改質装置であって、

前記改質手段の内部温度を設定反応温度とするのに改質反応の反応熱では過不足する熱量を、前記改質手段の加熱あるいは冷却による熱交換によって補う温度調節手段を備えている燃料改質装置。

【請求項12】 請求項5～10のいずれか一項に記載の燃料改質装置において、

前記燃料収容手段は、炭化水素系化合物と水と過酸化水素のうちの少なくとも1つを含む互いに組成の異なる複数種の燃料原料で、該複数種の燃料原料の混合比率を調節することで炭化水素系化合物に対する水と過酸化水素の各割合を調節可能な組成が設定された当該複数種の燃料原料を個別に収容するものであり、

前記燃料供給制御手段は、前記改質手段における吸熱反応と発熱反応の反応熱収支が釣り合うオートサーマル条件組成を含む組成制御範囲内で、前記改質手段の内部温度を設定反応温度とするように、複数種の燃料原料の混合比率を調節して燃料ガスの組成を制御する温度制御手段を備えている燃料改質装置。

【請求項13】 請求項12に記載の燃料改質装置において、

前記燃料収容手段に個別に収容される燃料原料は、水溶性の炭化水素系化合物と過酸化水素のうち少なくとも炭化水素系化合物を含む吸熱反応組成の水溶液燃料と、水溶性の炭化水素系化合物と過酸化水素のうち少なくとも過酸化水素を含む発熱反応組成の水溶液燃料との2液であり、その2液の割合を変更することによって反応温度の制御を行う2液式燃料改質装置であることを特徴とする燃料改質装置。

【請求項14】 請求項13に記載の燃料改質装置において、

前記2液の燃料原料は、炭化水素系化合物水溶液と、炭化水素系化合物一過酸化水素水溶液との2液であるとともに、2液混合組成が少なくともCOの生成を低減するのに必要十分な水蒸気／カーボン比の条件を満たすように選択された2液であることを特徴とする燃料改質装置。

【請求項15】 請求項12に記載の燃料改質装置において、

前記燃料収容手段に個別に収容される燃料原料は、水溶性の炭化水素系化合物又はその水溶液と、過酸化水素水溶液と、水との3液であり、

3液混合組成が少なくともCOの生成を低減するのに必要十分な水蒸気／カーボン比の条件を満たすように燃料ガスの組成を制御する3液式燃料改質装置であることを特徴とする燃料改質装置。

【請求項16】 請求項12～15のいずれか一項に記載の燃料改質装置において、

前記温度制御手段の組成制御範囲は、前記改質手段へ投入される燃料ガスの組成をオートサーマル条件値を中心に増減させられるように設定されている燃料改質装置。

【請求項17】 請求項12～16のいずれか一項に記載の燃料改質装置において、

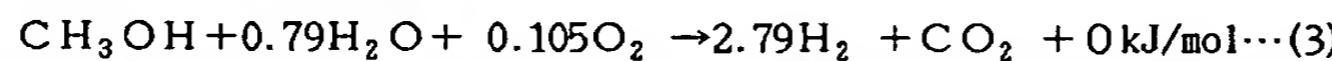
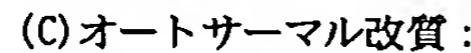
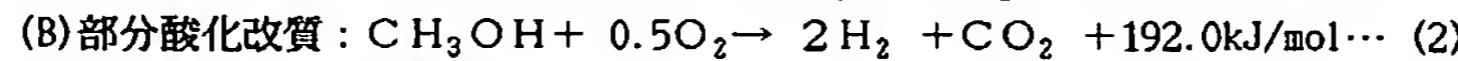
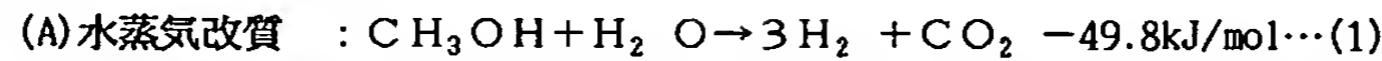
前記温度制御手段は、起動時、停止時、要求水素量の急速な増減時のうち少なくとも1つの条件成立時には予め設定された投入パターンに従って所定時間あるいは所定条件になるまで燃料ガス組成を制御することを特徴とする燃料改質装置。

【請求項18】 請求項5～17のいずれか一項に記載の燃料改質装置において、

前記気化手段から前記改質手段の反応路上に供給する燃料ガスをガス流れ方向に沿う複数箇所から分散供給する複数の供給口を有する燃料供給手段を備えている燃料改質装置。

【請求項19】 請求項5～17のいずれか一項に記載の燃料改質装置において、

前記改質手段の内部を仕切壁を隔てて二種の反応室に分割し、一方の反応室に吸熱反応組成の燃料ガスを導入するとともに、他方の反応室に発熱反応組成の燃料ガスを導入し、前記仕切壁を介して前記二種の反応室間の熱交換を行うことを特徴とする燃料改質装置。



などがある。(A)水蒸気改質は吸熱反応、(B)部分酸化改質は発熱反応である。(C)オートサーマル改質(オートサーマル方式と呼ばれる)は、水蒸気改質と部分酸化改質の反応熱の収支をバランスさせたもので、(2)式の改質反応で放出される熱量を利用して、吸熱反応である(1)式の改質反応を同時に進行。

【0004】水蒸気改質は吸熱反応なので、改質器に併設してヒータやバーナを設置する必要があり、それらの駆動エネルギーが大きく、システム全体のエネルギー効率が低下する。一方、部分酸化改質は発熱反応であり外部からの加熱は不要もしくは少なくて済むが、燃料電池へ供給する水素ガスを増加するには外部への放熱が必要となる。また、酸素はエアコンプレッサを使用して空気( $\text{N}_2/\text{O}_2$ )で供給するが、反応に不要な窒素 $\text{N}_2$ も供給するため、改質器の大型化やコンプレッサ動力の増加に繋がり、さらに投入燃料量に対する水素生成量の点からもエネルギー効率が悪い。

【0005】水蒸気改質と部分酸化改質の問題を解決する方法として、特開平9-315801号公報にはオートサーマル改質装置が開示されている。オートサーマル改質は反応熱の収支がバランスしているので、初期に改

【請求項20】 請求項5～17のいずれか一項に記載の燃料改質装置において、

前記改質手段の前段に位置する前記気化手段は、過酸化水素の分解発熱反応を促進する触媒を備え、前記改質手段に投入される燃料の加熱あるいは気化のための熱の全て又は一部に前記過酸化水素の分解発熱反応熱を利用する発熱部を有することを特徴とする燃料改質装置。

【請求項21】 請求項5～20のいずれか一項に記載の燃料改質装置と、前記燃料改質装置から供給される水素含有ガスを水素源として発電する燃料電池とを備えている燃料電池システム。

【発明の詳細な説明】

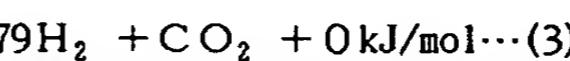
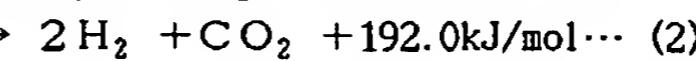
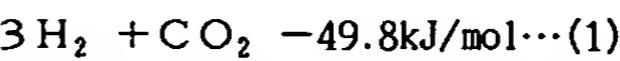
【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、例えば燃料電池などに供給する水素を生成するため、炭化水素やアルコール類などの炭化水素系化合物を改質反応させることにより水素含有改質ガスを生成する燃料改質方法、燃料改質装置及び燃料電池システムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】例えば燃料電池に水素を供給する方法として、メタノールや天然ガス等の炭化水素系燃料ガスの触媒を用いた改質反応により水素含有ガスを生成する燃料改質装置が開発されている。

【0003】従来、メタノールを改質する反応には、



質器の温度を設定温度に昇温すれば、改質器の加熱は少なく済むし、急激な改質反応の増減に対応して外部からの熱供給あるいは冷却を追従させる必要がない。

【0006】図18はオートサーマル方式採用の燃料改質装置を備えた従来の燃料電池システムを示す。燃料電池システム90は、燃料電池91と、燃料電池91に水素を供給するための燃料改質装置92とを備える。燃料電池91は燃料改質装置92から供給される水素(水素含有ガス)とコンプレッサ93から供給される酸素(空気)を用いて発電する。オートサーマル方式を採用する燃料改質装置92は、水蒸気改質の原料であるメタノールと水を収容する各タンク94、95、タンク94、95からの原料液を蒸発器96に投入するポンプ97、98、触媒を備える改質器99、改質器99に空気(酸化剤)を供給するためのコンプレッサ100、流量調整器101、及びCO(一酸化炭素)低減部102を備える。蒸発器96の温度は、温度センサ103の検出値に基づき制御装置104によりヒータなどの加熱装置105が温度制御されることで所定温度に保たれる。温度センサ106の検出値に基づきポンプ97、98と流量調整器101の各流量が制御装置104により制御される

ことで、改質器99内における吸熱反応と発熱反応との共存割合が制御され、改質器99が設定温度に保たれるようになっている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかし、従来のオートサーマル方式は、部分酸化改質と同様に酸化剤として空気( $N_2/O_2$ )を供給するため、反応に不要な窒素ガスが多量に改質器99に供給されていた。このため、改質器99をはじめその下流側構成部分の容積を大きくする必要があり、改質器99などの大型化により燃料改質装置92が比較的大型であるという問題があった。また、不要な窒素ガスの供給はコンプレッサ100の動力の増加にも繋がり、これが燃料改質装置のエネルギー効率の低下の原因となっていた。さらにコンプレッサ100は気体の圧縮を伴う圧縮式の流体輸送方式であるため、非圧縮式の流体輸送方式で液送に使用されるポンプに比べ、比較的大きな動力を必要とし、この点からもコンプレッサ100の使用が燃料改質装置のエネルギー効率の低下の一因となっていた。このように従来のオートサーマル方式採用の燃料改質装置においても、システムの大型の問題や、大きな補機動力に起因してエネルギー効率が低いという問題があった。

【0008】また、炭化水素系燃料としてメタノールの他にメタン、天然ガス(プロパン等)やガソリンなどを使用する燃料改質装置も提案されているが、メタノール以外を使用した場合も、オートサーマル方式を採用しようとすれば、酸化剤として空気(気体)を導入するため、燃料改質装置の大型化やエネルギー効率が低いという問題が同様にあった。

【0009】燃料改質装置が燃料電池の水素供給源として発電に利用される場合、発電効率を高めるためにも水素生成のための消費エネルギーを少なくしてシステム全体のエネルギー効率を高める必要があった。

【0010】本発明は前記課題を解決するためになされたものであり、その第1の目的は、吸熱反応と発熱反応を共存させた改質反応を採用することで、改質反応温度に保つための加熱装置や冷却装置を省略または小型にでき、しかも発熱反応用の酸化剤を空気(酸素)などの気体に代えて液体で済ませることができ、システム全体の小型化およびエネルギー効率の向上を図ることができる燃料改質方法、燃料改質装置及び燃料電池システムを提供することにある。

【0011】第2の目的は、オートサーマル方式を採用でき、しかも発熱反応用の酸化剤を空気(酸素)などの気体に代えて液体で済ませることで、システム全体の小型化およびエネルギー効率の向上を実現できる燃料改質方法、燃料改質装置及び燃料電池システムを提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記第1の目的を達成す

るために請求項1に記載の発明では、燃料改質方法において、炭化水素系化合物と水と過酸化水素を燃料の必須の原料とし、前記燃料を気化状態とした所定組成の燃料ガスを改質反応温度にて触媒下で改質反応させて水素を含む改質ガスを得るようにする。なお、炭化水素系化合物は、炭素と水素のみを含む化合物に限らず、アルコールのような酸素を含む化合物も含む概念である(以下、本明細書において同様)。

【0013】この燃料改質方法によれば、燃料ガスの改質反応は、炭化水素系化合物の水蒸気改質反応(吸熱反応)と、炭化水素系化合物の過酸化水素改質反応(発熱反応)が共存して起こる。吸熱反応と発熱反応が共存するため、発熱反応の熱が吸熱反応に利用される。反応熱の収支をバランスさせることで例えばオートサーマル方式の採用も可能となる。しかも酸化剤として過酸化水素を使用するため、従来の空気(酸素)などの気体を酸化剤とする方式のように、反応に不要な窒素などのガスを多量に投入しなくて済み、反応室の容積が小さく済む。酸化剤である過酸化水素は液体で使用可能なため、酸化剤の収容が必要でもその収容容積は小さく済む。また従来は酸化剤である空気を供給するために使う圧縮式の補機(コンプレッサ)に大きな動力を要したが、酸化剤に過酸化水素を使うこの方式では、液体輸送で済むことから比較的小さな動力で済む非圧縮式の補機(ポンプ)が使用可能となる。しかも反応に不要な液の輸送はほとんど伴わないことからも、補機(ポンプ)の動力が小さく済む。従って、システム全体の小型化およびエネルギー効率の向上を図ることが可能となる。

【0014】請求項2に記載の発明では、請求項1の燃料改質方法において、炭化水素系化合物は水溶性であり原料の状態で液体で使用する。この燃料改質方法によれば、炭化水素系化合物が原料の状態で液体(水溶液も含む)であるので体積が小さく済み、システム全体の小型化が可能である。また炭化水素系化合物が水溶性であるので、水や過酸化水素と液体状態で混合され、混合された液体が気化することで均一に混合された燃料ガスが得られる。よって、燃料ガスを改質反応させるときの反応むらが起き難く、水素採取効率が高まる。

【0015】第2の目的を達成するために請求項3に記載の発明では、請求項1又は2の燃料改質方法において、前記燃料ガスは、前記改質反応における吸熱反応と発熱反応の反応熱収支が釣り合うオートサーマル条件を満たす組成とする。

【0016】この燃料改質方法によれば、反応熱の収支が釣り合うオートサーマル条件を満たす組成の燃料ガスを改質反応させて、水素生成のエネルギー効率を高められる。

【0017】請求項4に記載の発明では、請求項1～3のいずれか一項の燃料改質方法において、前記水素を含む改質ガスを燃料電池の水素源として供給する。この燃

料改質方法によれば、燃料電池に水素を供給するための燃料改質装置を小型化できるので、燃料電池システムを小型化可能である。

【0018】第1の目的を達成するために請求項5に記載の発明では、燃料改質装置において、炭化水素系化合物と水と過酸化水素を燃料の必須の原料とし、所定組成比の1種の燃料原料のみを収容する、または互いに組成が異なるとともに少なくとも混合することで全ての原料を含む組成になる複数種の燃料原料を個別に収容する燃料収容手段と、前記燃料収容手段から供給された燃料原料を加熱気体状態にする気化手段と、前記気化手段から供給された所定組成比の燃料ガスを、改質反応温度の触媒下で改質反応させて水素を含むガスを生成させる改質手段と、前記改質手段に供給される燃料ガスの供給制御をする燃料供給制御手段とを備えた。

【0019】この燃料改質装置によれば、1種または複数種の燃料原料中に少なくとも水と過酸化水素は液体で収容される。燃料収容手段から供給された燃料原料は気化手段で加熱気体状態とされ、改質手段には所定組成比の燃料ガスとして供給されて改質反応温度の触媒下でこの燃料ガスが改質反応することで、水素を含む改質ガスが生成される。従って、請求項1の発明と同様の作用が得られる。

【0020】請求項6に記載の発明では、請求項5の燃料改質装置において、前記炭化水素系化合物は水溶性であり、前記燃料収容手段に収容される原料の状態では液体である。

【0021】この場合、請求項5の発明の作用に加え、請求項2の発明と同様の作用が得られる。第2の目的を達成するために請求項7に記載の発明では、請求項5又は6の燃料改質装置において、前記改質手段における改質反応での吸熱反応と発熱反応の反応熱収支が釣り合うオートサーマル条件を満たす組成の燃料ガスを前記改質手段に投入することを要旨とする。

【0022】この場合、請求項5又は6の発明の作用に加え、請求項3の発明と同様の作用が得られる。請求項8に記載の発明では、請求項5～7のいずれか一項の燃料改質装置において、前記燃料供給制御手段は、外部からの要求水素量指令に基づいて、前記改質手段に投入される燃料ガス中の炭化水素系化合物量が要求水素量に略比例するように燃料投入量を制御する投入量制御手段を備えている。

【0023】この場合、請求項5～7のいずれか一項の発明の作用に加え、要求水素量指令に基づいて投入量制御手段は改質手段に供給される燃料ガス中の炭化水素系化合物量が要求水素量に略比例するように改質手段に投入する燃料投入量を制御する。例えば燃料電池に水素を含む改質ガスを供給する場合、要求発電量に応じて決まる要求水素量指令値に基づいて必要量の水素が燃料電池に供給され、燃料電池が要求に応じた発電量となる。

【0024】請求項9に記載の発明では、請求項5～8のいずれか一項の燃料改質装置において、前記改質手段の下流側に未反応の過酸化水素を除去する過酸化水素除去手段を設けた。

【0025】この場合、請求項5～8のいずれか一項の発明の作用に加え、改質手段から排出される改質ガス中に残存する未反応の過酸化水素は過酸化水素除去手段により除去される。

【0026】請求項10に記載の発明では、請求項5～8のいずれか一項に記載の燃料改質装置において、前記改質手段に供給する過酸化水素を製造する過酸化水素製造手段を設けた。

【0027】この場合、改質手段に供給する過酸化水素は過酸化水素製造手段により製造される。請求項11に記載の発明では、請求項6～10のいずれか一項の燃料改質装置において、水溶性の炭化水素系化合物と水と過酸化水素をオートサーマル条件組成の近傍範囲内の所定組成比に混合した1液の燃料原料のみを前記燃料収容手段に収容する1液式の燃料改質装置であって、前記改質手段の内部温度を設定反応温度とするのに改質反応の反応熱では過不足する熱量を、前記改質手段の加熱あるいは冷却による熱交換によって補う温度調節手段を備えている。

【0028】この場合、請求項6～10のいずれか一項の発明の作用に加え、燃料原料が1液で済み、しかもオートサーマル条件の近傍範囲内の組成であるので、改質手段の内部温度を設定反応温度とするために改質手段を熱交換により加熱あるいは冷却する温度調節手段が小型で済む。

【0029】請求項12に記載の発明では、請求項5～10のいずれか一項の燃料改質装置において、前記燃料収容手段は、炭化水素系化合物と水と過酸化水素のうちの少なくとも1つを含む互いに組成の異なる複数種の燃料原料で、該複数種の燃料原料の混合比率を調節することで炭化水素系化合物に対する水と過酸化水素の各割合を調節可能な組成が設定された当該複数種の燃料原料を個別に収容するものであり、前記燃料供給制御手段は、前記改質手段における吸熱反応と発熱反応の反応熱収支が釣り合うオートサーマル条件組成を含む組成制御範囲内で、前記改質手段の内部温度を設定反応温度とするよう、複数種の燃料原料の混合比率を調節して燃料ガスの組成を制御する温度制御手段を備えている。

【0030】この場合、請求項5～10のいずれか一項の発明の作用に加え、温度制御手段によりオートサーマル条件組成を含む組成制御範囲内で、複数種の燃料原料の混合比率が調節されて改質手段に投入される燃料ガスの組成が制御されることにより、改質手段の内部温度が設定反応温度となるように温度制御される。改質手段に投入される燃料ガスの組成を制御することにより改質手段の温度制御が可能なので、例えば改質手段を加熱や冷

却をする装置の省略または小型化が可能となる。

【0031】請求項13に記載の発明では、請求項12に記載の燃料改質装置において、前記燃料収容手段に個別に収容される燃料原料は、水溶性の炭化水素系化合物と過酸化水素のうち少なくとも炭化水素系化合物を含む吸熱反応組成の水溶液燃料と、水溶性の炭化水素系化合物と過酸化水素のうち少なくとも過酸化水素を含む発熱反応組成の水溶液燃料との2液であり、その2液の割合を変更することによって反応温度の制御を行う2液式燃料改質装置である。

【0032】この場合、請求項12の発明の作用に加え、吸熱反応組成比の水溶液燃料と、発熱反応組成比の水溶液燃料との混合比率の調節により燃料ガスの組成が温度制御手段により制御されることで、改質手段の内部温度が設定反応温度に制御される。

【0033】請求項14に記載の発明では、請求項13に記載の燃料改質装置において、前記2液の燃料原料は、炭化水素系化合物水溶液と、炭化水素系化合物-過酸化水素水溶液との2液であるとともに、2液混合組成が少なくともCOの発生を低減するのに必要十分な水蒸気/カーボン比の条件を満たすように選択された2液である。

【0034】この場合、請求項13の発明の作用に加え、炭化水素系化合物水溶液と、炭化水素系化合物-過酸化水素水溶液との2液の燃料原料の混合比率が調節されることで、温度制御手段により燃料ガスの組成制御がなされる。COの生成を低減するのに必要十分な水蒸気/カーボン比の条件を満たすので、必要以上の水量が確保されてCOの生成が低減する。また過剰な水がほとんどないために過剰分の水を気化させる熱の無駄な消費がなくなり、エネルギー効率を高められる。

【0035】請求項15に記載の発明では、請求項12に記載の燃料改質装置において、前記燃料収容手段に個別に収容される燃料原料は、水溶性の炭化水素系化合物又はその水溶液と、過酸化水素水溶液と、水との3液であり、3液混合組成が少なくともCOの生成を低減するのに必要十分な水蒸気/カーボン比の条件を満たすように燃料ガスの組成を制御する3液式燃料改質装置である。

【0036】この場合、請求項12の発明の作用に加え、水溶性の炭化水素系化合物又はその水溶液と、過酸化水素水溶液と、水との3液式燃料改質装置であるので、水以外の2液の混合比率に応じて水の投入量を独立制御することで、温度制御手段は、改質手段の温度制御のために燃料ガスの組成を水蒸気/カーボン比の条件を満たすように制御する。従って、燃料ガスにはCOの生成を低減するのに必要十分な水量が確保されるので、過剰な水がほとんどなく過剰分の水を気化させる熱の無駄な消費がなくなり、エネルギー効率を高められる。

【0037】請求項16に記載の発明では、請求項12

～15のいずれか一項の燃料改質装置において、前記温度制御手段の組成制御範囲は、前記改質手段へ投入される燃料ガスの組成をオートサーマル条件値を中心に増減させられるように設定されている。

【0038】この場合、請求項12～15のいずれか一項の発明の作用に加え、温度制御手段は燃料ガス組成をオートサーマル条件値を中心に増減させることで、改質手段の内部温度を設定反応温度に制御する。つまり、設定反応温度に温度調整された後はオートサーマル条件組成に保され、この状態から内部温度が昇温すれば降温側に組成制御し、内部温度が降温すれば昇温側に組成制御することで内部温度が設定反応温度に保たれる。従って、温度制御上、改質手段の内部温度を設定反応温度に保ち易くなる。

【0039】請求項17に記載の発明では、請求項12～16のいずれか一項に記載の燃料改質装置において、前記温度制御手段は、起動時、停止時、要求水素量の急速な増減時のうち少なくとも1つの条件成立時には予め設定された投入パターンに従って所定時間あるいは所定条件になるまで燃料ガス組成を制御することを要旨とする。

【0040】この場合、請求項12～16のいずれか一項の発明の作用に加え、起動時、停止時、要求水素量の急速な増減時のうち少なくとも1つの条件成立時には、予め設定された投入パターンに従って所定時間あるいは所定条件になるまで燃料ガスの組成が制御される。起動時、停止時、要求水素量の急速な増減時などにもその状況に応じた適切な温度制御が可能になる。

【0041】請求項18に記載の発明では、請求項5～17のいずれか一項の燃料改質装置において、前記気化手段から前記改質手段の反応路上に供給する燃料ガスをガス流れ方向に沿う複数箇所から分散供給する複数の供給口を有する燃料供給手段を備えている。

【0042】この場合、請求項5～17のいずれか一項の発明の作用に加え、気化手段から改質手段に燃料ガスが送られるときは、燃料供給手段を介し、改質手段の内部にガス流れ方向に沿う複数箇所に位置する供給口から分散供給される。従って、改質手段の内部において反応の起こる箇所が分散され、改質手段の反応路内の温度分布が平均化される。

【0043】請求項19に記載の発明では、請求項5～17のいずれか一項の燃料改質装置において、前記改質手段の内部を仕切壁を隔てて二種の反応室に分割し、一方の反応室に吸熱反応組成の燃料ガスを導入するとともに、他方の反応室に発熱反応組成の燃料ガスを導入し、前記仕切壁を介して前記二種の反応室間の熱交換を行うことを要旨とする。

【0044】この場合、請求項5～17のいずれか一項の発明の作用に加え、改質手段の内部の二種の反応室のうち一方の反応室には吸熱反応組成の燃料ガスが導入さ

れて吸熱反応が起こり、他方の反応室には発熱反応組成の燃料ガスが導入されて発熱反応が起こる。二種の反応室間で仕切壁を介して熱交換が行われ、発熱反応の熱が吸熱反応に利用される。このため、改質手段の温度調節のための加熱装置や冷却装置を省略または小型にすることが可能になる。例えば吸熱反応組成の燃料の改質反応に適した触媒と、発熱反応組成の燃料の改質反応に適した触媒が異なる場合、それぞれの反応に合った適切な触媒が使用可能となる。

【0045】請求項20に記載の発明では、請求項5～17のいずれか一項の燃料改質装置において、前記改質手段の前段に位置する前記気化手段は、過酸化水素の分解発熱反応を促進する触媒を備え、前記改質手段に投入される燃料の加熱あるいは気化のための熱の全て又は一部に前記過酸化水素の分解発熱反応熱を利用する発熱部を有する。

【0046】この場合、請求項5～17のいずれか一項の発明の作用に加え、改質手段の前段に位置する気化手段の発熱部では触媒により過酸化水素の分解発熱反応が促進され、その分解発熱反応の反応熱が改質手段に投入される燃料の加熱あるいは気化のための熱の全て又は一部に利用される。

【0047】請求項21に記載の発明では、燃料電池システムは、請求項5～20のいずれか一項の燃料改質装置と、前記燃料改質装置から供給される水素含有ガスを水素源として発電する燃料電池とを備えている。

【0048】この場合、燃料電池システムでは、燃料電池に水素を供給するために請求項5～20のいずれか一項に記載の燃料改質装置が使用されるので、この燃料電池システムによれば、燃料改質装置の小型化により燃料電池システムを小型にすることが可能となる。その他、請求項5～20のいずれか一項の発明と同様の作用が得られる。

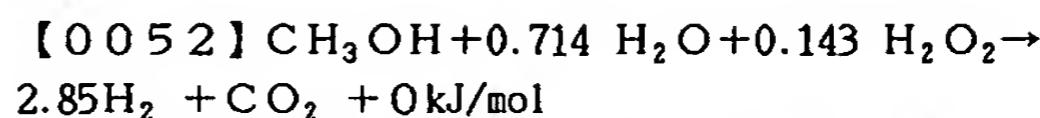
【0049】

【発明の実施の形態】（第1の実施形態）以下、本発明を具体化した第1の実施形態を図1～図4に基づいて説明する。

【0050】燃料電池システムは、例えば電気自動車に搭載されたり、家庭用自家発電装置として使用される。この実施形態を含め、以下に述べる各実施形態では、燃料改質に使用する燃料の1つの成分として過酸化水素 $H_2O_2$ を使用した点に特徴がある。炭化水素系化合物（炭化水素系燃料）としてはメタノールを採用し、メタノール-過酸化水素-水の3成分系の燃料を使用する。

【0051】水蒸気改質の燃料に新規燃料成分である過酸化水素を用いた3成分系燃料を使用するのは、吸熱反応である水蒸気改質反応と、発熱反応である過酸化水素改質反応とを共存させ、両反応の熱収支のバランスを図ることで新方式のオートサーマル方式を採用するためである。過酸化水素含有燃料の改質反応は、次式で表され

る。



この3成分系燃料の供給の仕方には、1種類の燃料（3成分混合系）を使用する方法と、複数種の燃料を使用する方法とがある。本実施形態は2種類の燃料を使用する方法を採用する。複数種の燃料を使用する場合は、燃料タンクをその種類に応じて複数個用意する必要があるが、改質器で反応させる3成分燃料の混合組成を制御して吸熱反応と発熱反応の発生割合を制御することで、温度制御ができるという利点がある。2種類の燃料を使用するのは、温度制御が可能でしかも用意すべき燃料種類やタンク数が少なく済むからである。

【0053】図1は本実施形態における燃料電池システムの概略構成を示す。同図に示すように、燃料電池システム10は、燃料電池11と、燃料電池11に水素を供給するための水素供給システムである燃料改質装置12と、燃料電池11に空気を供給するためのコンプレッサ13とを備えている。

【0054】燃料電池11は、燃料改質装置12から供給される改質ガス中の水素と、コンプレッサ13から供給される空気中の酸素とを反応させて発電をするもので、発電された電力は電気自動車の動力用電力、または自家発電装置の供給電力として利用される。燃料電池11からは水や二酸化炭素、窒素等を含むクリーンな排出ガスが図示しない排出管から排出される。

【0055】燃料改質装置12は、2つの燃料タンク21、22と、気化手段としての蒸発器23と、改質手段としての改質器（反応器）24と、一酸化炭素（CO）低減部25と、過酸化水素除去手段としての過酸化水素（ $H_2O_2$ ）低減部26と、制御装置27とを備えている。これら各構成部23、24、25、26はガス通路を通じて直列に接続されている。また、燃料改質装置12は、2つの燃料タンク21、22と蒸発器23とを接続する管路上に設けられたポンプ28、29と、蒸発器23を加熱するための加熱装置（例えばヒータまたはバーナ（同図ではハッチングが施された部分で模式的に示す））30と、蒸発器23及び改質器24の内部温度を直接または間接的に計測するための温度センサ31、32とを備えている。

【0056】CO低減部25は公知の構成であって、水素リッチガスに含まれる微量残留COを水素に優先して選択酸化し、燃料電池11のアノードの触媒を劣化させないようにCO濃度を数ppm以下に低減する。CO低減部25はCOを $CO_2$ に酸化させるための酸素源（例えば空気）を供給するコンプレッサ（図示せず）を備える。

【0057】 $H_2O_2$ 低減部26は、水素リッチガスに未反応 $H_2O_2$ が含まれる場合に $H_2O_2$ を低減する。 $H_2O_2$ 低減部26は例えば $H_2O_2$ を吸着する吸着剤

を備え、 $H_2$ 、 $O_2$  を活性炭等の吸着剤に吸着させることで  $H_2$ 、 $O_2$  濃度を許容レベル未満に低減する。

【0058】制御装置27は温度センサ31から入力した検出温度に基づいて加熱装置30を制御し、温度センサ32から入力した検出温度に基づいてポンプ28、29を駆動制御する。制御装置27には電気自動車や自家用発電装置から必要となる要求電力量に応じた要求電力指令値（要求水素量指令値）Sが入力される。なお、燃料供給制御手段は、制御装置27及びポンプ28、29より構成される。

【0059】燃料タンク21、22にはそれぞれ異なる組成の燃料原料（液体）が収容されている。つまり、この実施形態は2種類の燃料原料液を使用する2液式燃料改質装置である。燃料タンク21には、メタノール水溶液（ $CH_3OH - H_2O$  系2成分組成）が収容され、燃料タンク22には、過酸化水素水溶液（ $H_2O_2 - H_2O$  系2成分組成）が収容されている。

【0060】メタノール水溶液の組成は、水蒸気（Steam）/カーボン（Carbon）比（以下、S/C比と表記）= 1.8相当の $H_2O$ を加えた水溶液である。メタノール水溶液のS/C = 1.8の値は、副生成物（COなど）の生成を抑制するために反応に必要な $H_2O$ 量の理論値以上に水を加えた水溶液組成である。メタノールの改質反応で副生成物の生成を抑制するには、触媒や温度条件によって異なるが概略  $S/C \geq 1.8$  を満たせばよいが、水が過剰になると気化熱が大きくなつてシステム全体のエネルギー効率が下がつてしまつたため、過剰な水がなるべく少なく済むように  $S/C = 1.8$  を採用している。また、過酸化水素水溶液は  $H_2O_2$  濃度  $\alpha mol\%$  の水溶液である。メタノール水溶液が吸熱反応組成であり、過酸化水素水溶液が発熱反応組成となる。

【0061】図2に示すように、改質器24は反応管34の内部に触媒担持材35が充填されたものである。触媒担持材35には例えば触媒担持した多孔質材料やペレットを使用できる。触媒には例えば  $Cu-Zn-Al_2O_2$  系触媒など公知の水蒸気改質用触媒を使用している。

【0062】図1に示す制御装置27は、温度センサ31の検出温度に基づき蒸発器23の内部温度が設定温度（例えば  $230\sim300^\circ C$  の範囲内の値）となるように、加熱装置30を制御（ヒータであれば電流値制御、バーナであれば燃料供給量制御（火力制御））する。

【0063】定常運転時、制御装置27は、要求電力指令値Sによりポンプ28の吐出量を制御し、温度センサ32の検出温度に基づき改質器24の内部温度（反応器内温度）が、設定反応温度（改質反応温度）（例えば  $230\sim280^\circ C$  の範囲内の値）となるようにポンプ29を駆動制御する。つまり、定常運転時には主にポンプ29の吐出流量を制御し、燃料タンク22から投入される過酸化水素水溶液の投入量比率を制御することで、改質

器24で起こる改質反応中の吸熱反応に対する発熱反応の割合を制御することで、改質器24の内部温度を制御する。ここで、設定反応温度は、所望する改質率（例えば95%以上）を得ることができるように設定する。制御装置27は、内蔵するメモリ33に、ポンプ28、29及び加熱装置30などを制御するための各種プログラムを記憶している。例えばポンプ28、29を駆動制御するためのポンプ制御用（温度制御用）プログラムとしては、図3に示す反応器温度制御ルーチンのプログラム、要求電力指令値Sに応じて燃料投入量を制御する投入量制御プログラム（図示省略）などを記憶している。

【0064】次に図3に示す反応器温度制御ルーチンのプログラムを説明する。ステップ（以下、Sと記す）10では、温度センサ32から入力する検出値から得られる反応器内温度Tを読み込む。

【0065】S20では、反応器内温度Tが設定温度（設定反応温度）Ts であるか否かを判断する。T = Ts が成立すれば当ルーチンを終了し、T = Ts が不成立であればS30に進む。

【0066】S30では、メタノール供給量に対する過酸化水素と水の量を変更し、反応器内温度Tが設定温度Ts に近づく方向の燃料組成となるように各ポンプ28、29の吐出流量を制御する。詳しくは  $T < Ts$  のときは、燃料タンク22からの投入量の割合を増やし、メタノール供給量に対する過酸化水素供給量を増加させ、 $T > Ts$  のときは、燃料タンク22からの投入量の割合を減らし、メタノール供給量に対する過酸化水素供給量を減少させる。温度差  $\Delta T$  ( $= T - Ts$ ) からフィードバック制御演算式（例えばPID制御など）を用いて温度調節に必要な反応熱Qが得られるように各燃料原料の投入量比率を求める。そして各燃料タンク21、22からその投入量比率で燃料が蒸発器23に投入されるように各ポンプ28、29を制御する。

【0067】また、加減速時、制御装置27は、要求電力指令値Sに基づき投入量制御プログラムを実行し、要求電力指令値Sに見合った要求水素量を燃料電池11に供給できるように燃料投入量を制御するが、電力指令値Sによってポンプ28の吐出量だけを制御すると吸熱反応が増加し、温度が低下し、センサ32の信号によって発熱反応のためのポンプ29を駆動するとタイムラグで温度が変動するため、2液の投入量比率（メタノール/過酸化水素の比）を保ちつつ、要求水素量に略比例する量のメタノールを供給できるように燃料供給量を制御する。つまり加減速時に制御装置27は、要求発電量が多いときは投入量比率を保ちつつ両ポンプ28、29の回転数を上昇させ、要求発電量が少ないときは投入量比率を保ちつつ両ポンプ28、29の回転数を下降させる比例制御を優先させる。

【0068】さらに電気自動車や自家発電装置の起動時、停止時には改質器24の温度を速やかに昇温・下降

させる必要がある。この実施形態では、図3のプログラムとは別の温度制御用プログラムが用意されており、起動時用、停止時用の各投入パターンのデータ（燃料組成データ）をメモリ33に記憶している。起動時用の投入パターンは、制御範囲の最も発熱寄りの領域内の組成が選択されるように設定されている。また停止時用の投入パターンは、制御範囲の最も吸熱寄りの領域内の組成が選択されるように設定されている。外気温などその他の条件を計測するセンサ（図示せず）が備えられ、外気温などをパラメータとして複数の中から投入パターンが選択されるようになっている。また改質器24に起動時用や冷寒地仕様として予備加熱装置を設けてもよい。なお、投入量制御プログラムは投入量制御手段を構成し、反応器温度制御ルーチン及び温度制御用プログラムは温度制御手段を構成する。

【0069】図4に示すグラフは、改質反応における燃料組成と反応熱との関係（論理値）を示す。横軸は、 $C H_3 OH$  1 mol に対する  $H_2 O_2$  ( $H_2 O_2 / CH_3 OH$ ) のモル比  $X$  ( $0 \leq X \leq 0.5$ ) を示す。縦軸は、反応熱  $Q$  (kJ/mol) と、 $H_2 O / CH_3 OH$  のモル比（水量比）を示す。グラフ中においてL線が反応熱  $Q$  を示すもので、その他の4本のラインは水量比を示すものである。

【0070】 $CH_3 OH - H_2 O_2 - H_2 O$  系燃料の改質反応では、メタノール水蒸気改質反応（吸熱反応）と、メタノール過酸化水素改質反応（発熱反応）とが共存し、両反応の割合により改質反応全体の反応熱  $Q$  が決まる。本実施形態では、制御範囲として  $0 \leq X \leq 0.5$  を採用する。つまり燃料原料の投入量比率は、燃料組成が  $0 \leq X \leq 0.5$  を満たす範囲内で制御される。

【0071】L線から分かるように、反応熱  $Q$  が0となるオートサーマル条件が成立するのは理論上は、 $H_2 O_2 / CH_3 OH = 0.14$  のときである。制御範囲が  $0 \leq X \leq 0.5$  なので、この制御範囲では反応熱  $Q$  を、オートサーマル条件を中心吸熱側 ( $Q < 0$ ) と発熱側 ( $Q > 0$ ) の両方にシフトさせる制御が可能となっている。なお、グラフの上側に記載のTank 1 およびTank 2 はそれぞれ燃料タンク21、22を指すものである。

【0072】水量比について説明すると、□印で示すラインがメタノール水蒸気改質反応に必要な  $H_2 O$  量 (mol) を示すもので、■印で示すラインが  $S / C = 1.8$  の  $H_2 O$  量 (mol) を示すものである。また、▲印と▼印で示す各ラインは、2つのタンクから供給される  $H_2 O$  供給量 (mol) 示し、▲印が過酸化水素水溶液の  $H_2 O_2$  濃度 1 mol % とき、▼印が過酸化水素水溶液の  $H_2 O_2$  濃度 30 mol % のときの値を示す。なお、グラフに示す各ラインは反応が完全に進行した場合の理論値を示す。

【0073】 $S / C \geq 1.8$  の条件を満たすのは、グラフにおいて交点Pの右側の範囲である。制御範囲を  $0 \leq X \leq 0.5$  に設定している本実施形態では、最も吸熱側

の  $X = 0$  に交点Pが位置するように、一方の燃料原料であるメタノール水溶液の濃度を  $S / C = 1.8$  を満たす値としている。なお、メタノール水溶液の濃度は、理論値  $S / C = 1.8$  に限定されず、副生成物を抑制できる最小水量となる他の値に変更することができる。また過酸化水素水溶液の濃度も 1, 30 mol % に限定されない。

【0074】次に燃料電池システム10に装備された燃料改質装置12の動作を説明する。制御装置27は図3に示す反応器温度制御ルーチン等のプログラムに基づいて各ポンプ28、29を回転速度制御する。電気自動車や自家発電装置の起動時には投入パターンのデータに基づき改質器24の温度を設定温度まで速やかに昇温させる。すなわち、制御範囲の最も発熱寄りの領域（例えば  $X_{mol} = 0.4 \sim 0.5$ ）の燃料投入量比率となるように各ポンプ28、29の吐出流量を制御する。その結果、改質器24の内部温度は速やかに設定温度まで昇温する。

【0075】設定温度まで昇温した後は、温度センサ32からの検出温度に基づいて各燃料タンク21、22からの燃料の投入量比率を改質器24の内部温度  $T$  が設定温度  $T_S$  に保たれるように各ポンプ28、29の回転速度（吐出流量）を制御する。この際、改質器24の内部温度  $T$  が設定温度  $T_S$  に安定した過程 ( $T = T_S$ ) では、 $H_2 O_2 / CH_3 OH$  のモル比  $X$  がオートサーマル条件（例えば  $X = 0.14$ ）となるように各ポンプ28、29の回転速度が制御される。また、要求発電量に応じて温度制御に基づく  $X$  値を保つ投入量比率を保ったまま投入量全体が増減される。電気自動車の加速時や自家発電装置で大電力要求時には温度制御に基づく  $X$  値を保ったまま燃料投入量全体が増加される。

【0076】蒸発器23に投入される前に燃料原料は液体で混合され、その液体燃料が蒸発器23で気化されることで3成分が均一に混合された燃料ガスが得られ易い。そのため、改質器24で反応むらがほとんどなく効率よく改質反応が進む。このことは改質率の向上に繋がる。従来のオートサーマル改質は、改質器に空気（酸化剤）を送り込んで混合する方式であるため、改質器で燃料ガスと空気との混合むらができ易くこれが高い改質率を妨げる原因となるが、この新オートサーマル方式によれば液体の段階で酸化剤を混合するので、そのような問題も解消される。

【0077】図4のグラフに示すように制御範囲が  $0 \leq X \leq 0.5$  なので、反応熱  $Q$  を吸熱側にも発熱側にも制御でき、改質器24の内部温度  $T$  を燃料組成制御のみで昇温させることも降温させることもできる。また制御範囲で  $S / C \geq 1.8$  であるので、副生成物を抑制できる。さらに制御範囲の最も吸熱側の組成  $X = 0$  のときの水量を副生成物を抑制できる条件  $S / C \geq 1.8$  のうち水量が最少で済むメタノール水溶液濃度 ( $S / C = 1$  )

8)に決めたので、蒸発器23で必要な燃料気化熱がなるべく少なく済み、燃料改質装置12のエネルギー効率が高まる。

【0078】以上詳述したように本実施形態によれば次の効果が得られる。

(1) 液体燃料のみを使用し、従来のオートサーマル改質のように酸化剤として空気( $O_2 + 4N_2$ )を供給する必要がなく、蒸発器23や改質器24に水素生成に寄与しない窒素のような無駄なガスを供給する必要がないので、燃料改質装置12を小型にすることができる。さらに燃料電池11においても窒素を含まない高水素濃度の改質ガスを供給できることから、燃料電池11の水素源供給用配管の径を小さくできて燃料電池11の小型化にも寄与する。

【0079】また酸化剤を別途タンクに収容する必要があるものの、酸化剤(過酸化水素)が液体なので収容体積が小さく済み、しかも酸化剤が水溶性なので燃料成分の1つである水と混合した水溶液として収容しておけるので、用意すべきタンク個数が少なく済み、燃料改質装置12を小型に維持できる。さらに従来使用されていたエアコンプレッサは気体の圧縮に大きな動力を消費したが、非圧縮式のポンプ28, 29を使った送液で足りるので、この点からもシステム全体の小型化および高いエネルギー効率を実現できる。

【0080】(2) 2種類の燃料原料を用意し、燃料原料の投入量比率を制御することで反応系をオートサーマル条件を中心に発熱側と吸熱側にシフトさせる温度制御をすることができる。つまり吸熱反応と発熱反応の反応熱の收支をバランスさせるオートサーマル方式を実現できるとともに、改質器24の内部温度を設定反応温度に保つ温度制御を燃料投入量比率の制御によって実現できる。オートサーマル方式でしかも温度制御可能なので、改質器24を設定反応温度に保つための加熱装置(ヒータやバーナ等)や冷却装置(冷却用ファン等)を不要(または小型)にできる。またオートサーマル条件を中心に発熱側と吸熱側の両方の制御が可能であるので、改質器24の内部温度の昇温・降温に迅速に対応できる。

【0081】(3) 制御範囲で $S/C \geq 1.8$ となるように2種類の燃料原料の組成を決めたので、副生成物を防止するための水の供給手段(水専用タンク)を別途設けなくて済み、用意する燃料原料が2種類で済み、しかも燃料タンクも2つで済む。

【0082】(4) 燃料原料を2種類用意するだけで済むので、燃料電池システム10を電気自動車に搭載する場合、例えば燃料スタンド(燃料原料供給施設)に用意すべき燃料の種類を2種類で済ませることができる。

【0083】(5) 1molの $CH_3OH$ から2.85molの水素を生成できる。水蒸気改質3mol、部分酸化改質2mol、従来のオートサーマル改質2.79molなので、従来のオートサーマル改質より高い水素生成率を得ることが

できる。

【0084】(6) 起動時用、停止時用、要求電力量急変時用の各投入パターンを用意したので、起動時、停止時、要求電力量急変時にもその時々の状況変化に応じた適切な温度にスムーズに追随できる温度制御を実現できる。

【0085】(7) 水溶性である過酸化水素を原料の状態で水に希釀した水溶液として燃料タンク22に収容するので、過酸化水素を活性(反応性)を弱めた状態で燃料タンク22に収容したり、燃料原料供給時に活性を弱めた状態で取り扱うことができる。

【0086】(第2の実施形態) 次に第2の実施形態を図1～3, 5を用いて説明する。この実施形態は第1の実施形態の変更例であり、制御範囲が前記第1の実施形態と異なる。前記第1の実施形態では、制御範囲が広かった( $0 \leq X \leq 0.5$ )ため、反応を発熱側にシフトさせたときの水の過剰量が大きくなる傾向にあった(オートサーマル条件でも水量が過剰)。これに対し本実施形態では、水量の過剰による気化熱のエネルギー消費をなるべく小さく抑えるように制御範囲を狭く設定している。燃料電池システム10の構成は前記第1の実施形態で示した図1と同様である。改質器24の構成(図2)やメモリ33に記憶された温度制御プログラム(図3)等も前記第1の実施形態と同様である。但し、燃料タンク21, 22に収容される2種類の燃料原料の組成および制御範囲が前記第1の実施形態と異なるので、これらの違いによる温度制御プログラム上における各種設定データ(投入量比率や投入パターン等)は異なる。

【0087】図5に示すように、制御範囲として $0.14 \leq X \leq 0.5$ を採用している。起動時の昇温に発熱反応は必ず必要であるが、停止時などの降温は自然放熱でも対処できるので、この実施形態では反応熱 $Q=0$ から発熱側の制御のみ可能な制御範囲としている。

【0088】この制御範囲で、2つの燃料タンク21, 22からの水供給量が $S/C \geq 1.8$ を満たすとともに水供給量がなるべく少なく済むように、制御範囲で最も吸熱側のオートサーマル条件組成 $X=0.14$ に交点Pが位置するように、2種類の燃料原料の各組成を決めている。

【0089】2種類の燃料原料のうちの1種類(Tank 1)は、 $CH_3OH$ 、 $H_2O_2$ 、 $H_2O$ を反応熱 $Q=0$ ( $X=0.14$ )となるように調製した3成分系水溶液とする。すなわち $CH_3OH 1\text{ mol}$ に対して $H_2O_2 0.14\text{ mol}$ 、 $H_2O 1.54\text{ mol}$ の組成比の燃料原料である。他の1種類の燃料原料(Tank 2)は、 $\alpha\text{ mol}$ %  $H_2O_2$ 水溶液としている。前者の3成分系水溶液が吸熱反応組成となり、後者の過酸化水素水溶液が発熱反応組成となる。

【0090】このグラフから分かるように、制御範囲は発熱側に限定されるが、第1の実施形態に比較して反応

に関与しない過剰水量は低減できるため、蒸発器23のエネルギー消費量は低減される。なお、吸熱側を含まない制御範囲の設定であるため、温度制御プログラムにおいて、停止時用の投入パターン及び要求電力量急変時用のうち吸熱反応用の投入パターンは用意されていない。

【0091】この実施形態によれば、前記第1の実施形態で述べた(1)～(7)の効果が同様に得られる。但し、(2)の効果ではオートサーマル条件を含む発熱側のみの温度制御となるものの、改質器24の内部温度を設定反応温度になるような温度制御は可能である。また(6)の効果では停止時用などの降温用の投入パターンは用意されないものの、起動時及び要求電力量急変時(昇温時)にはスムーズに要求温度に追随できる。その他、以下の効果が得られる。

【0092】(8)制御範囲を $0.14 \leq X \leq 0.5$ に設定して発熱側 $Q \geq 0$ に限定したので、前記第1の実施形態に比べ供給過剰水量を減らし、蒸発器23で気化熱として消費されるエネルギー消費量を小さく抑えることができる。よって、燃料改質装置12のエネルギー効率を高めることができる。

【0093】(第3の実施形態)次に第3の実施形態を図1～3, 6を用いて説明する。この実施形態も第1の実施形態の変更例である。前記第2の実施形態では、制御範囲が反応系を吸熱側にシフトできないような設定であったが、この実施形態では制御範囲を狭く限定しつつ反応系を吸熱側にもシフトできる範囲に設定している。燃料電池システム10の構成は前記第1の実施形態で示した図1と同様である。改質器24の構成(図2)やメモリ33に記憶された温度制御プログラム(図3)等は前記第1の実施形態と同様である。但し、燃料タンク21, 22に収容される2種類の燃料原料の組成が異なることに起因するプログラム上の各種設定データ(投入量比率や投入パターン等)は異なる。

【0094】図6に示すように、この実施形態では制御範囲の最も吸熱側に設定される交点Pが、反応熱Qの吸熱範囲 $0 < X < 0.14$ 内に位置するようにメタノール水溶液(Tank1)の組成を決めている。他の1種類の燃料(Tank2)は、 $\alpha \text{ mol } \% \text{ H}_2 \text{ O}_2$ 水溶液の燃料としている。メタノール水溶液が吸熱反応組成となり、過酸化水素水溶液が発熱反応組成となる。

【0095】グラフから分かるように、最も発熱側が $0.14 < X < 0.5$ の範囲内に位置することを条件とし、実際の温度制御で必要となる昇温勾配や降温勾配を考慮して必要な範囲だけに限定して制御範囲を決めている。制御範囲をオートサーマル条件値( $X = 0.14$ )を含む範囲で狭く設定することで、過剰分の水をなるべく少なく抑えて改質器24の前段に位置する蒸発器23のエネルギー消費量を小さく抑えられ、しかもオートサーマル条件を中心に発熱側と吸熱側の両方にシフトさせる温度制御を実現できるようにしている。

【0096】この実施形態によれば、前記第1の実施形態で述べた(1)～(7)の効果が同様に得られる。その他、以下の効果が得られる。

(9)制御範囲をオートサーマル条件を中心に吸熱側と発熱側の両方にシフトできる範囲で狭く限定したので、水過剰供給量を減らすことができて蒸発器23のエネルギー消費量を少なくすることができる。要求温度にスムーズに追随できる温度制御性を確保しつつ燃料改質装置12のエネルギー効率を高めることができる。

【0097】(第4の実施形態)次に第4の実施形態を図1～3, 7を用いて説明する。前記各実施形態では制御範囲の最も吸熱側(交点P)より発熱側にシフトさせようとしたときに水が過剰になっていたが、この実施形態は水の過剰分を理論上無くすように2種類の燃料原料の各組成を設定した例である。

【0098】燃料電池システム10の構成(図1)、改質器24の構成(図2)、メモリ33に記憶された温度制御プログラム(図3)等は前記第1の実施形態と同様である。但し、燃料タンク21, 22に収容される2種類の燃料原料の組成が異なることに起因するプログラム上の各種設定データ(投入量比率や投入パターン等)は異なる。

【0099】図7に示すように、燃料タンク21, 22から供給される総燃料原料中の水供給量が、 $S/C = 1.8$ を満たすように2種類の燃料原料の組成が決められている。2種類の燃料のうち1種類は、 $\text{CH}_3\text{OH} : \text{H}_2\text{O} = 1.0 : 1.8$ の組成とし、最も吸熱側( $Q = -49.8 \text{ kJ/mol}$ )になるように調製したメタノール水溶液(Tank1)とする。他の1種類は、 $\text{CH}_3\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1.0 : 0.5 : 0.9$ の組成とし、最も発熱側( $Q = 123.9 \text{ kJ/mol}$ )になるように調製した3成分系水溶液(Tank2)とする。これら2種類の燃料原料は $S/C = 1.8$ を満たすようにそれぞれ調製されている。前者のメタノール水溶液が吸熱反応組成となり、後者の3成分系水溶液が発熱反応組成となる。なお、2種類の燃料原料組成は、副生成物を確実に抑えられるように $S/C$ 値が1.8より若干大きな値となるように設定することもできる。

【0100】このグラフから分かるように、制御範囲 $0 \leq X \leq 0.5$ で温度制御が可能で、しかも制御範囲において必要十分(必要最小限)な水量が供給されて過剰供給水をほぼ無くすことができるようになっている。このため、蒸発器23で無駄に気化熱を消費することなく、蒸発器23のエネルギー消費量がほぼ最小に抑えられる。

【0101】この実施形態によれば、前記第1の実施形態で述べた(1)～(7)の効果に加え、以下の効果が得られる。

(10)制御範囲において水供給過剰を理論上無くすことができ、蒸発器23のエネルギー消費量を最も少なく

抑えることができる。また2種類の燃料原料組成をS/C値が1.8より若干大きくなる値に設定した場合は、水過剰供給量を制御範囲でかなり低いレベルに抑えることができ、蒸発器23のエネルギー消費量をかなり低いレベルに抑えることができる。よって、燃料改質装置12のエネルギー効率を一層高めることができる。

【0102】(第5の実施形態) 次に第5の実施形態を図8, 9を用いて説明する。この実施形態は3種類の燃料原料液を使用する3液式燃料改質装置である。制御範囲においてS/C=1.8となるように3液の投入量比率を制御する例である。

【0103】図8に示すように、燃料電池システム10の基本構成は前記各実施形態(図1)と同様で、3種類の燃料原料を使用することに起因する構成のみが異なる。燃料改質装置42は、3つの燃料タンク43, 44, 45と、各燃料タンク43, 44, 45から蒸発器23に燃料原料を投入するための各管路上に設けられた3つのポンプ46, 47, 48とを備えている。蒸発器23、改質器24、一酸化炭素低減部25、過酸化水素低減部26及び制御装置27などその他の構成は、前記

タンク43からの供給量 1.0 mol (CH<sub>3</sub>OH)

タンク44からの供給量 1.8 Z mol (H<sub>2</sub>O)

タンク45からの供給量 0.5 (1-Z) mol (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

但し、0(発熱) ≤ Z ≤ 1(吸熱)

この投入方法によれば図9のグラフに示すように、制御範囲0 ≤ X ≤ 0.5で温度制御(組成制御)が可能であるとともに、この制御範囲で反応に必要十分(必要最小限)な水量となる組成(S/C=1.8を満たす組成)に燃料組成制御が可能である。このため、過剰供給水量をほぼ無くすことが可能である。なお、制御範囲においてS/C=1.8を満たす組成に制御できる組合せならば、3液の燃料原料は上記各組成に限定されない。

【0107】また、タンク43はメタノールで可燃性であるので、例えば蒸発器23を加熱するための加熱装置30をバーナーとし、このバーナーの燃料としてメタノールを利用する。また、改質器24に予備加熱用のバーナーを設け、起動時などの予備加熱としてメタノールを利用することもできる。なお、メタノールを可燃燃料として利用する場合、メタノールは可燃であれば多少水分を含んでもよい。

【0108】この実施形態によれば、前記第1の実施形態で述べた(1), (2), (5)~(7)の効果に加え、以下の効果が得られる。

(11) 制御範囲で水供給量を過不足なしに制御できるので、蒸発器23のエネルギー消費量を最も少なくすることができる。よって燃料改質装置12のエネルギー効率を一層高めることができる。また第4の実施形態(図7)に比べ、組成制御の自由度が高いので、副生成物を発生させないように装置12ごとにその装置に合った組成設定の変更をすることができる。このため、例えば外

各実施形態と同様である。

【0104】燃料タンク43, 44, 45にそれぞれ収容される3種類の燃料原料は、メタノール(CH<sub>3</sub>OH)と、水(H<sub>2</sub>O)と、過酸化水素水溶液(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>aq)である。また過酸化水素水溶液はH<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O = 0.5 : 0.9 (mol比)の組成である。

【0105】制御装置27は、温度センサ32の検出温度に基づき改質器24の内部温度が設定反応温度(例えば240~280°Cの範囲内の値)となるように、ポンプ46, 47, 48を駆動制御する。制御装置27が内蔵するメモリ33に記憶された温度制御プログラム(図3)等は基本的に前記第1の実施形態と同様である。異なるのはS30において3種類の燃料原料の投入量比率を決める組成調整に関する制御内容のみで、温度差△Tに見合った反応熱Qが得られるように各燃料原料の混合比率を求める基本的な考え方は同様である。制御装置27はその混合比率で燃料原料が投入されるように各ポンプ46, 47, 48を回転速度制御する。

【0106】各タンク43, 44, 45からの投入量比率は次のように設定する。

タンク43からの供給量 1.0 mol (CH<sub>3</sub>OH)

タンク44からの供給量 1.8 Z mol (H<sub>2</sub>O)

タンク45からの供給量 0.5 (1-Z) mol (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

気温やその他の使用条件(燃料原料組成のばらつきを含む)が変わっても、副生成物を発生させない条件下で燃料改質装置12を使用することができる。

【0109】(第6の実施形態) 次に第6の実施形態を図10, 11を用いて説明する。この実施形態は1種類の燃料原料を使用する1液式燃料改質装置である。燃料組成を制御することによる反応熱Qを利用した温度制御はしない例である。

【0110】図11に示すように、燃料電池システム10の基本構成は図1と同じであり、1種類の燃料原料を使用することに起因する構成のみが異なる。燃料改質装置52は、1つの燃料タンク53と、燃料タンク53からの燃料原料を蒸発器23に投入するための管路上に設けられた1つのポンプ54とを備えている。蒸発器23、一酸化炭素低減部25、過酸化水素低減部26及び制御装置27などその他の構成は、前記各実施形態と同様である。

【0111】燃料タンク53に収容される1種類の燃料原料は、CH<sub>3</sub>OH - H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>Oの3成分系燃料である。この燃料原料の組成はオートサーマル条件を満たす組成であり、CH<sub>3</sub>OH : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O = 1.0 : 0.143 : 0.714 (mol比)の組成である。S/C値は1.8でもよいが、副生成物を確実に抑制するために1.8より若干大きな値を設定することもできる。なお、燃料原料の組成はオートサーマル条件の理論値ではなく、改質器24からの放熱等を考慮して外部からの加

熱が不要な実質的なオートサーマル条件組成とすることができる。

【0112】図10に示すように、改質器55は反応管34の内部に触媒担持材35が充填されたものであることは前記各実施形態と同様であるが、燃料原料が1種類のみで組成制御による温度制御ができないので、温度制御用の加熱装置としてヒータ56を備える。加熱装置はメタノールや燃料電池11のオフガスを燃焼させるバーナーや、熱媒を循環させる装置など公知の装置を使用できる。また温度制御のために冷却が必要であれば冷却用機器を設けることもできる。

【0113】制御装置27は、温度センサ32の検出温度に基づき改質器24の内部温度が設定反応温度（例えば240～280°Cの範囲内の値）となるようにヒータ56を制御する。制御装置27が内蔵するメモリ33には、ヒータ56の温度制御用プログラムと、要求電力量に応じた燃料投入量とするためのポンプ制御用プログラムとが記憶されている。

【0114】この実施形態によれば、前記第1の実施形態で述べた（1）、（7）の効果に加え、以下の効果が得られる。

（12）改質器24ではオートサーマル条件で改質反応が進むので、起動時や急激な昇温が必要なときのみ加熱装置（ヒータ56）を補助的に使用するだけで済む。このため、加熱装置56が必要であるものの、従来のオートサーマル改質に比べ小型で済む。また、加熱装置56は改質器24の内部温度を設定反応温度に昇温する際に一時的に使用される程度で、加熱装置56で消費されるエネルギーが少なく済む。さらに燃料原料がS/C=1.8またはこれより若干大きな値の組成であって過剰供給水量を低く抑えることができるので、蒸発器23における気化熱消費エネルギーを低く抑えることができる。よって、燃料改質装置52を比較的エネルギー効率の高いものとすることができる。

【0115】（実験結果）以下、実験結果を図12、13を用いて説明する。図12に示す実験用の1液式燃料改質装置61を使用し、本発明の改質反応の実験を行った。蒸発器（加熱気化部）62は、管内にφ4.5mmのSUSポール64を充填した約20mm径のSUS管63の外側にマントルヒータ65を設置した構成であり、蒸発器62の管内途中まで約6mm径のSUS管66が挿入されている。

【0116】燃料には、メタノール：水：過酸化水素=1:1.8:0.14のモル比に調製した水溶液を使用した。また、比較燃料として水蒸気改質組成（メタノール：水=1:1.8のモル比）に調製した水溶液を使用した。燃料液はポンプ（図示省略）によってSUS管66を通じて1.8ml/minの流量で蒸発器62に送った。

【0117】改質器67は、市販のメタノール水蒸気改質触媒ペレット（Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ペレット

（東洋CCI製MDC-3；φ3×h3円柱状））68が充填された約20mm径のSUS管69の外側にマントルヒータ70を設置した構成である。熱電対71、72を用いて改質器67の反応管外壁温度と反応管内部温度をそれぞれ測定した。改質器67の反応管外壁温度が100～300°Cの範囲の所定温度になるようにマントルヒータ70を加熱制御した。蒸発器62の内部温度は、燃料液がほぼ完全に気化するように100°C以上の温度範囲で改質器67の反応管外壁温度が所定温度となるように温度調節した。

【0118】蒸発器62のSUS管63にはArキャリアガスを一定流量で導入し、蒸発器62で気化した燃料ガスをArキャリアガスとともに改質器67に送るようにした。メタノール改質反応により生成した改質ガスをシリジンで採取して、ガスクロマトグラフィー（ヤナコ製G2800/検出器：TCD/カラム：モレキュラーシール）にて分析した。

【0119】図13に実験結果を示す。このグラフは、触媒反応管の加熱温度（反応管外壁温度）(°C)を横軸とし、この横軸に対して、反応温度（反応管内部温度）(°C)と、水素濃度(%)を縦軸に示したものである。反応温度については、□印が過酸化水素含有オートサーマル改質反応、○印が水蒸気改質反応の各プロット点を示す。過酸化水素含有オートサーマル改質反応（実線）では、吸熱反応である水蒸気改質反応（鎖線）に比べ、同一触媒下かつ同一反応管加熱温度において反応温度が高く、過酸化水素による発熱反応が起きていることが分かる。過酸化水素含有オートサーマル改質反応のライン（実線）が、オートサーマル条件理論値のライン（破線）から傾きが小さい側に若干くずれているが、これは改質器67の入口付近で発熱反応が優先して反応管内に温度勾配（温度分布）ができたこと、放熱による降温、改質器内部までの加熱不十分などが原因と推定される。

【0120】また水素濃度については、■印が過酸化水素含有オートサーマル改質反応、△印が水蒸気改質反応の各プロット点を示す。水素濃度について見ると、過酸化水素含有オートサーマル改質反応は、水蒸気改質反応に比べ、反応温度の低温域での水素生成濃度が高かった。過酸化水素含有オートサーマル改質反応では、反応温度約180°C以上で水素濃度約50%以上の水素が生成した。このことは、所望する改質率（例えば95%以上）を得るための設定反応温度を低温側に下げることが可能であることを意味する。反応温度の低温下は、改質ガス中のCO濃度を低減させることに寄与し、例えばCO低減部25の構成簡素化に繋がる。

【0121】（第7の実施形態）次に第7の実施形態を図14を用いて説明する。この実施形態は改質器の変更例である。改質器以外の構成は前記各実施形態と同様である。1液式と2液式と3液式のいずれの燃料改質装置においても使用できる。ここでは2液式燃料改質装置を

例に説明する。

【0122】図14に示すように、改質器24は反応管34の内部に触媒担持材35が充填されたもので、反応管34には燃料供給手段としての燃料分散供給管75が挿入されている。反応管34にはメタノール水溶液が収容された燃料タンク21に接続される管路76が接続され、燃料分散供給管75は管路76内に挿通された状態で、過酸化水素水溶液が収容された燃料タンク22と接続されている。燃料分散供給管75は反応管34内の反応路長さ方向ほぼ全域に亘って反応路の中心部を延びる状態で挿入され、反応管34内におけるガス流れ方向に沿う複数箇所の位置に供給口75aを有している。

【0123】 $\text{CH}_3\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ ガスは管路76を通して改質器24の反応路上に導入され、 $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ ガスは改質器24の反応路中心部に挿入された燃料分散供給管75を通して複数の供給口75aから反応路のガス流れ方向に沿う複数箇所にて分散供給される。

【0124】反応速度は、吸熱反応よりも発熱反応の方が一般に速いので、前記各実施形態では図14中の温度分布図に鎖線で描いた温度分布曲線T1で示すように、改質器24の入口付近に発熱反応が優先することによる高温域ができ、触媒担持材35上の触媒の劣化速度を速める心配があった。しかし、本実施形態では、改質器24の反応路上の複数箇所で発熱反応が分散して起こるので、図14の温度分布図に実線で示す温度分布曲線T2のように改質器24の反応路上の温度分布を所定範囲内に收めることができる。もちろん3液式燃料改質装置に適用することもでき、燃料分散供給管75を過酸化水素水溶液の燃料タンク45に接続し、管路76を他の2つの燃料タンク43, 44に接続した構成とすることもできる。

【0125】また、蒸発器23の前段で液体混合された燃料原料混合液を蒸発器23で気化させた燃料ガスの全てを燃料分散供給管75に導入し、燃料分散供給管75を通じて改質器24の反応路上に燃料ガスを分散供給することもできる。例えば蒸発器23から延びる管路76をそのまま燃料分散供給管75（但し、管路径は同図のものより太くする）として改質器24の反応路上に挿入する。この場合も、発熱反応が反応路上で分散されるので、温度分布を均一に近づけることができる。また、この構成であれば、2液式や3液式に限らず、1液式の燃料改質装置にも適用可能である。

【0126】この実施形態によれば、前記各実施形態で述べた効果の他、次の効果が得られる。

（13）改質器24の反応路上に温度分布ができ難くなるので、触媒担持材35上の触媒の劣化速度が速まる不具合を抑えることができる。

【0127】（第8の実施形態）次に第8の実施形態を図15を用いて説明する。この実施形態は改質器の変更例である。改質器以外の構成は前記各実施形態と同様である。改質器以外の構成は前記各実施形態と同様で

ある。2液式と3液式のいずれの燃料改質装置においても使用できる。ここでは、例えば第4の実施形態（図7）で示した燃料原料組成の2液式燃料改質装置を例に説明する。

【0128】図15に示すように、改質器24を構成する円筒状の反応管34の内部には、反応管34より小径（例えば半分程度の径）な円筒状の仕切壁77が同心円状に配置されている。この仕切壁77によって改質器24の内部は、内周側の反応室78と外周側の反応室79との二室に区画されている。内周側の反応室78は吸熱反応系の室であって、管路80を通じて吸熱反応組成（例えば $\text{CH}_3\text{OH} + 1.8\text{H}_2\text{O}$ ）の燃料原料が収容される燃料タンク21に接続されている。外周側の反応室79は発熱反応系の室であって、管路81を通じて発熱反応組成（例えば $\text{CH}_3\text{OH} + 0.5\text{H}_2\text{O}_2 + 0.9\text{H}_2\text{O}$ ）の燃料原料が収容される燃料タンク22に接続されている。反応室78には吸熱反応組成に適した触媒が担持された触媒担持材35aが充填され、反応室79には発熱反応組成に適した触媒が担持された触媒担持材35bが充填されている。

【0129】反応室78には吸熱反応組成の燃料ガスが導入され、反応室78では吸熱反応に適した触媒担持材35aによって反応が促進される。一方、反応室79には発熱反応組成の燃料ガスが導入され、反応室79では発熱反応に適した触媒担持材35bによって反応が促進される。外周側の反応室79で起こる発熱反応の反応熱は、仕切壁77を通じた熱交換により内周側の反応室78に同図矢印に示すように伝達され、2つの反応室78, 79間の熱交換を通じて熱が有効利用される。2つの反応室78, 79に導入される燃料原料の投入量比率を制御して両反応室78, 79の各反応熱の収支のバランスを図るようすれば、仕切壁77の熱交換を介したオートサーマル改質を実現できる。

【0130】この実施形態によれば、前記各実施形態で述べた効果の他、次の効果が得られる。

（14）仕切壁77で区画された各反応室78, 79における発熱反応系と吸熱反応系との間で、仕切壁77を介した熱交換により熱の受給を可能とし、発熱反応の熱を吸熱反応に利用できるので、例えばオートサーマル改質を実現できるとともに、過酸化水素含有燃料改質反応と水蒸気改質反応とのそれぞれに好適な異なる触媒を使用することができる。

【0131】（第9の実施形態）次に第9の実施形態を図16を用いて説明する。この実施形態は改質器の変更例である。改質器以外の構成は前記各実施形態と同様である。1液式と2液式と3液式のいずれの燃料改質装置においても使用できる。

【0132】図16に示すように、改質器24の前段に位置する蒸発器23は、改質器24の入口部に隣接する状態に配置されている。蒸発器23には1個（1液式の

場合) または複数個(2液式以上の場合)の燃料タンクと接続された燃料供給管83が挿入されている。蒸発器23には過酸化水素の分解反応を促進する触媒(過酸化水素高活性分解触媒)が担持された発熱部としての触媒担持材84が設けられており、燃料供給管83から排出された燃料(燃料ガス)は触媒担持材84を通るようになっている。過酸化水素高活性分解触媒としては、例えば銀ワイヤメッシュに酸化サマリウム(Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を結合した触媒が挙げられる。触媒担持材84により燃料ガス中の過酸化水素は次式で示される分解反応をする。

【0133】 $H_2O_2 \rightarrow H_2O + 1/2O_2 + 105.5\text{kJ/mol}$  過酸化水素の分解反応は発熱反応であるため、分解反応熱が燃料の加熱あるいは気化のための熱として利用される。また蒸発器23に設けられたヒータ85は、前記各実施形態のものより発熱量の小さい小型なもので、分解反応熱だけでは不足する熱量をヒータ85の熱により補うようにしている。改質器24では、高热水蒸気+メタノール蒸気+酸素で改質反応(オートサーマル改質)が起こるようになっている。なお、ヒータ85に代えてバーナや熱媒を用いた加熱装置を使用してもよい。また過酸化水素の分解反応熱だけで燃料の気化・加熱が十分可能であれば、ヒータ85などの加熱装置を起動時などの予備加熱用とする構成も可能である。

【0134】この実施形態によれば、前記各実施形態で述べた効果の他、次の効果が得られる。

(15) 過酸化水素の分解反応熱を、燃料の気化・加熱のための熱の一部または全てに利用するので、蒸発器23に備えるヒータ85などの加熱装置を小型化できる。また蒸発器23でのエネルギー消費が減るので、燃料改質装置のエネルギー効率を高めることができる。

【0135】(第10の実施形態) 次に第10の実施形態を図17を用いて説明する。この実施形態は、燃料改質装置に過酸化水素製造装置を搭載した例である。過酸化水素供給源の構成が異なるだけで他の構成は前記各実施形態と同様であるので、過酸化水素製造装置についてのみ説明する。なお、1液式と2液式と3液式のいずれの燃料改質装置においても使用できる。

【0136】図17に示すように、過酸化水素製造手段としての過酸化水素製造装置86は自動酸化法によるシステムであって、水素と酸素(空気)を原料として、アルキルアントラキノンを作動液として触媒の存在下で過酸化水素水溶液を製造する。過酸化水素製造装置86は、水素添加装置(水添装置)86a、酸化装置86b、抽出装置86cおよび精製器86dを備える。水添装置86aでは、作動液に触媒(ニッケル系またはパラジウム系触媒)の存在下で水素を添加し、ヒドロアントラキノン(作動液)を生成する。この作動液は酸化装置86bに送られ、酸化装置86bでは作動液に空気(酸素)を吹き込む。この酸化により作動液中には過酸化水素が生成する。この作動液は抽出装置86cに送られ、

抽出装置86cでは作動液中の過酸化水素を純水で抽出する。抽出で得られた過酸化水素水溶液は精製器86dに送られ、抽出処理後の作動液は水添装置86aに戻されて循環使用される。精製器86dは吸着剤(活性炭、活性アルミナ、粒状ポリエチレン等)を備え、過酸化水素水溶液から有機物等の不純物を除去する。精製器86dで精製された過酸化水素水溶液はタンク87に一時貯蔵され、改質反応のための燃料原料の一部として使用される。すなわちポンプ88によって流量制御されながら、他の燃料原料(例えばメタノールや水)との間で所定組成比を満たす条件で蒸発器23へ供給される。ただし、1液式の場合は、メタノール及び水と所定組成比に混合された混合液が蒸発器23に供給されることになる。過酸化水素製造装置86ではタンク88中の貯蔵量が設定量確保されるように過酸化水素水溶液が逐次製造される。このため、過酸化水素水溶液を多量に貯蔵する必要がない。なお、水添装置86aに供給する水素は、例えば燃料電池11で使用されなかった水素を循環して使用する。

【0137】過酸化水素を直接搭載する方式(タンク貯蔵方式)では、貯蔵された過酸化水素の化学的安全性確保のため貯蔵液が組成や濃度の点で制約を受けたり、過酸化水素を輸送するためのインフラ上の問題がある。これに対し過酸化水素製造装置86を搭載する方式は、過酸化水素の貯蔵量が極めて少なく済むので、上記の各種制約を受け難い。

【0138】上記の製造方法は、過酸化水素を製造するのに加熱などのエネルギーを消耗することや、燃料電池11の燃料源である水素を用いるので、システム効率を低下させる要因となる。このため、上記の製造手段を用いた燃料改質システムは、例えば過酸化水素製造工場や、発電所や工場などの廃熱を利用した過酸化水素製造が可能な施設に適用するのが好ましい。もちろん車載のシステムにおいても、過酸化水素製造装置を搭載することはできる。

【0139】なお、実施形態は、上記に限定されず例えば次の態様でも実施できる。

○ 炭化水素系化合物(炭化水素系燃料)はメタノールに限定されない。天然ガス(メタンCH<sub>4</sub>)、LPGガス(プロパンC<sub>3</sub>H<sub>8</sub>)、ガソリン(n-, i-オクタンC<sub>8</sub>H<sub>18</sub>)、軽油(n-セタンC<sub>16</sub>H<sub>34</sub>)を使用することができる。その他、水蒸気改質に使用される公知の炭化水素系化合物を使用することができる。

【0140】これらの炭化水素系化合物は水蒸気改質反応が吸熱反応となり、過酸化水素改質反応が発熱反応となるので、炭化水素系化合物-水-過酸化水素系の燃料を使用することでオートサーマル改質を実現できる。しかも従来のオートサーマル改質では酸化剤として空気(O<sub>2</sub>+4N<sub>2</sub>)を用いていたのに対し、酸化剤として液体(水溶液)である過酸化水素を使用できる。よつ

て、水素の生成に関与しない無駄な窒素が供給されず導入ガス体積を小さくすることができるので、燃料改質装置のシステム全体の小型化を図ることができる。また酸化剤を別途タンクに収容する必要はあるが、酸化剤（過酸化水素）が液体なので収容体積が小さく済むため、燃料改質装置のシステムを小型に維持できる。さらに従来使用されていたエアコンプレッサが不要で、非圧縮式のポンプによる送液で足りるので、システム全体の小型化およびエネルギー効率の向上を実現できる。

【0141】○ 前記各実施形態では、複数種の燃料原料を液体状態で混合した後、蒸発器23で気化させる構成であったが、複数種の燃料原料を蒸発器で個別に気化させ、各燃料原料をガス状態で混合して改質器24に導入する構成でもよい。また改質器に各燃料原料ガスを個別に投入する方式でも構わない。

【0142】○ 燃料改質装置は燃料電池に水素含有ガスを供給するための用途に限定されない。例えば他の用途のために水素含有ガスを利用するものであってもよい。この場合、水素含有ガス中のCO等の副生成物がある程度の濃度で混入しても構わない場合、燃料改質装置は、CO低減部25とH<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>低減部26のうち少なくとも一方を廃止した構成とすることができる。

【0143】例えば燃料改質装置で生成した水素含有ガス中の水素を水素吸蔵合金に吸蔵させ、この水素吸蔵合金に吸蔵された水素を燃料電池に供給する構成を採用することができる。また燃料改質装置で生成した水素含有ガスから水素のみを選択回収し、回収した水素を例えば液化水素または高圧水素ガスとして保存し、必要に応じてこの水素を燃料電池供給用に使用する構成を採用することもできる。例えば電気自動車に水素（燃料）を供給する燃料スタンドに、水素製造用に燃料改質装置を設置してもよい。

【0144】○ 水溶性の炭化水素系化合物はメタノールに限定されない。水蒸気改質反応に利用可能な水溶性炭化水素系化合物であれば足りる。例えばエチルアルコールを使用することができる。

【0145】○ 複数種の燃料原料の投入量比率を制御して改質器の温度制御を行う各実施形態において、改質器24に予備加熱用の加熱装置の他に、停止時用や要求水素量（要求電力量）の急変時の降温制御に対応できるように冷却装置を設けても構わない。このような構成でも、冷却装置は補助的に使用するのみなので、燃料改質装置を小型でしかも高いエネルギー効率に維持できる。

【0146】○ オートサーマル方式を採用しなくてもよい。発熱反応と吸熱反応が共存して発熱反応の熱を吸熱反応に利用できれば、改質器における加熱装置や冷却装置の省略または小型化を図り、しかも燃料改質装置のエネルギー効率の向上を図ることは可能である。

【0147】○ 改質器で改質反応させる燃料は3成分に限定されない。炭化水素系燃料（メタノール等）と水

と過酸化水素の3成分を必須とする4成分以上からなる燃料を用いた改質反応を採用することもできる。

【0148】○ 燃料改質装置は1液式～3液式に限定されない。4液式以上であっても構わない。

○ 燃料原料供給方式はタンクから供給するタンク供給方式に限定されない。例えばパイプラインを通じて各家庭に設置された自家発電装置の燃料改質装置に燃料原料を供給する構成であってもよい。またメタンを使用する場合、都市ガスのガス管を通じて例えば自家発電装置の燃料改質装置に燃料原料を供給する方式を採用することができる。

【0149】○ 燃料電池システムを搭載対象は、電気自動車や自家発電装置に限定されない。燃料電池システムは発電を必要とする全てを対象に利用することができる。前記実施形態及び別例から把握できる請求項以外の技術思想を記載する。

【0150】(1) 請求項1～21のいずれか一項において、前記炭化水素系化合物と水と過酸化水素のみを燃料原料とする。この場合、請求項1～21のいずれか一項の発明と同様の効果が得られる。

【0151】(2) 請求項1～21及び前記技術思想(1)のいずれか一項において、前記炭化水素系化合物は、水素含有改質ガス生成のための水蒸気改質反応で使用される炭化水素系化合物である。この場合、請求項1～21のいずれか一項の発明と同様の効果が得られる。

【0152】(3) 請求項1、3～5、7～21及び前記技術思想(1)、(2)のいずれか一項において、前記炭化水素系化合物は、アルコール類又は炭化水素である。この場合、請求項1、3～5、7～21のいずれか一項の発明と同様の効果が得られる。

【0153】(4) 請求項1、3～5、7～21及び前記技術思想(1)～(3)のいずれか一項において、前記炭化水素系化合物は、メタノール、メタン、プロパン、オクタン、セタンのうちから選択される1つである。この場合、請求項1、3～5、7～21のいずれか一項の発明と同様の効果が得られる。

【0154】(5) 請求項2又は6において、前記水溶性の炭化水素系化合物は、アルコール類である。この場合、請求項2又は6の発明と同様の効果が得られる。

(6) 請求項2又は6及び前記技術思想(5)のいずれか一つにおいて、前記過酸化水素は原料の状態では水溶液として収容（使用）される。この場合、過酸化水素は水に希釈された状態で収容（使用）されるので、原料の状態で反応性（活性）を弱めた状態で取り扱うことができる。

【0155】(7) 請求項2又は6及び前記技術思想(5)、(6)のいずれか一つにおいて、前記炭化水素系化合物と水と過酸化水素は液体で混合されてから気化手段により気化される。この場合、燃料原料が液体で混合されてから気化されるので、均一に混合された燃料ガ

スが改質手段に供給されることになり、改質反応で反応むらが起き難く、例えば反応むらによる温度分布の高温箇所での触媒の早期劣化や改質率の低下が避けられる。

【0156】(8) 請求項5～請求項20のいずれか一項において、前記燃料改質装置は、燃料電池に水素含有改質ガスを供給するために使用されるものである。この場合、燃料電池に水素含有改質ガスを供給する燃料改質装置において、請求項5～20のいずれか一項の発明と同様の効果が得られる他、燃料改質装置の小型化により燃料電池システムの小型化に寄与でき、しかも燃料電池に供給する水素の製造時のエネルギー消費効率を低減できる。

#### 【0157】

【発明の効果】以上詳述したように請求項1～21の発明によれば、吸熱反応と発熱反応を共存させた改質反応を採用することにより、改質手段を反応温度に保つための加熱装置や冷却装置を省略または小型化でき、しかも酸化剤を空気（酸素）などの気体の代えて液体で済ませることができ、システム全体の小型化およびエネルギー効率の向上を図ることができる。

【0158】請求項2、6等の発明によればさらに、炭化水素系化合物が水溶性であり原料の状態で液体であるので容積をとらずシステムの小型化に寄与し、また燃料の必須原料全てを液体混合してから気化させるようすれば均一な燃料混合ガスが得られるため、改質反応がむらなく進み、例えば水素採取率（改質率）の向上に寄与する。

【0159】請求項3～4、7～21の発明によれば、オートサーマル方式を採用でき、しかも発熱反応用の酸化剤を空気（酸素）などの気体に代えて液体で済ませることで、従来のオートサーマル方式に比ベシステム全体の小型化およびエネルギー効率の向上を実現できる。

【0160】請求項4の発明によれば、燃料電池に水素を供給する燃料改質装置を小型化できるので、燃料電池システムを小型化できる。請求項9の発明によれば、請求項5～8のいずれか一項の発明の効果に加え、未反応の過酸化水素を除去する過酸化水素除去手段を設けたので、例えば燃料電池用の燃料改質装置として使用する場合、燃料電池の触媒を劣化させる恐れのある比較的活性なガスが燃料電池に供給されることを防止できる。

【0161】請求項10～21に記載の発明によれば、請求項5～8のいずれか一項の発明の効果に加え、改質手段に供給する過酸化水素を過酸化水素製造手段により製造することができる。例えば多量の過酸化水素を貯蔵しなくて済む。

【0162】請求項11の発明によれば、請求項5～10のいずれか一項の発明の効果に加え、燃料タンクが1つで済むので燃料収容手段が小型で済み、しかも水素製造のために使用する燃料を1種類用意するだけで済む。

#### 【0163】請求項12～16の発明によれば、請求項

5～9のいずれか一項の発明の効果に加え、改質手段への燃料投入量比率を制御することで改質手段を温度制御するので、改質手段の温度を制御するための加熱装置や冷却装置の省略または小型化を一層図り易い。

【0164】請求項14、15の発明によれば、投入量比率によらず常に燃料ガスが所定の水蒸気／カーボン比を満たす組成となり必要十分な水量が確保されるので、過剰分の水を気化させる熱の無駄な消費がなくなり、エネルギー効率を高めることができる。

【0165】請求項17の発明によれば、請求項12～16のいずれか一項の発明の効果に加え、起動時、停止時、要求水素量急変時には、予め設定された投入パターンに従って適切な温度制御を実現できる。

【0166】請求項18の発明によれば、請求項5～17のいずれか一項の発明の効果に加え、改質手段の反応路において反応の起こる箇所が分散され、温度分布を平均化できる。

【0167】請求項19の発明によれば、請求項5～17のいずれか一項の発明の効果に加え、吸熱反応組成燃料と発熱反応組成燃料に適した触媒が異なる場合、それぞれの反応に適切な触媒を使用できる。

【0168】請求項20の発明によれば、請求項5～17のいずれか一項の発明の効果に加え、過酸化水素の分解発熱反応熱を燃料の加熱あるいは気化のための熱に利用できる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】第1の実施形態における燃料電池システムの概略構成図。

【図2】改質器の模式側断面図。

【図3】反応器温度制御ルーチンのフローチャート。

【図4】燃料組成と反応熱の関係を示すグラフ。

【図5】第2の実施形態における燃料組成と反応熱の関係を示すグラフ。

【図6】第3の実施形態における燃料組成と反応熱の関係を示すグラフ。

【図7】第4の実施形態における燃料組成と反応熱の関係を示すグラフ。

【図8】第5の実施形態における燃料電池システムの概略構成図。

【図9】同じく燃料組成と反応熱との関係を示すグラフ。

【図10】第6の実施形態における改質器の模式側断面図。

【図11】同じく燃料電池システムの概略構成図。

【図12】実験装置の模式側断面図。

【図13】加熱温度と反応温度と水素濃度との関係を示すグラフ。

【図14】第7の実施形態における改質器の模式側断面図。

【図15】第8の実施形態における改質器を示し、

(a) は模式側断面図、(b) は模式正断面図。

【図16】第9の実施形態における蒸発器と改質器の模式側断面図。

【図17】第10の実施形態における過酸化水素製造装置の模式図。

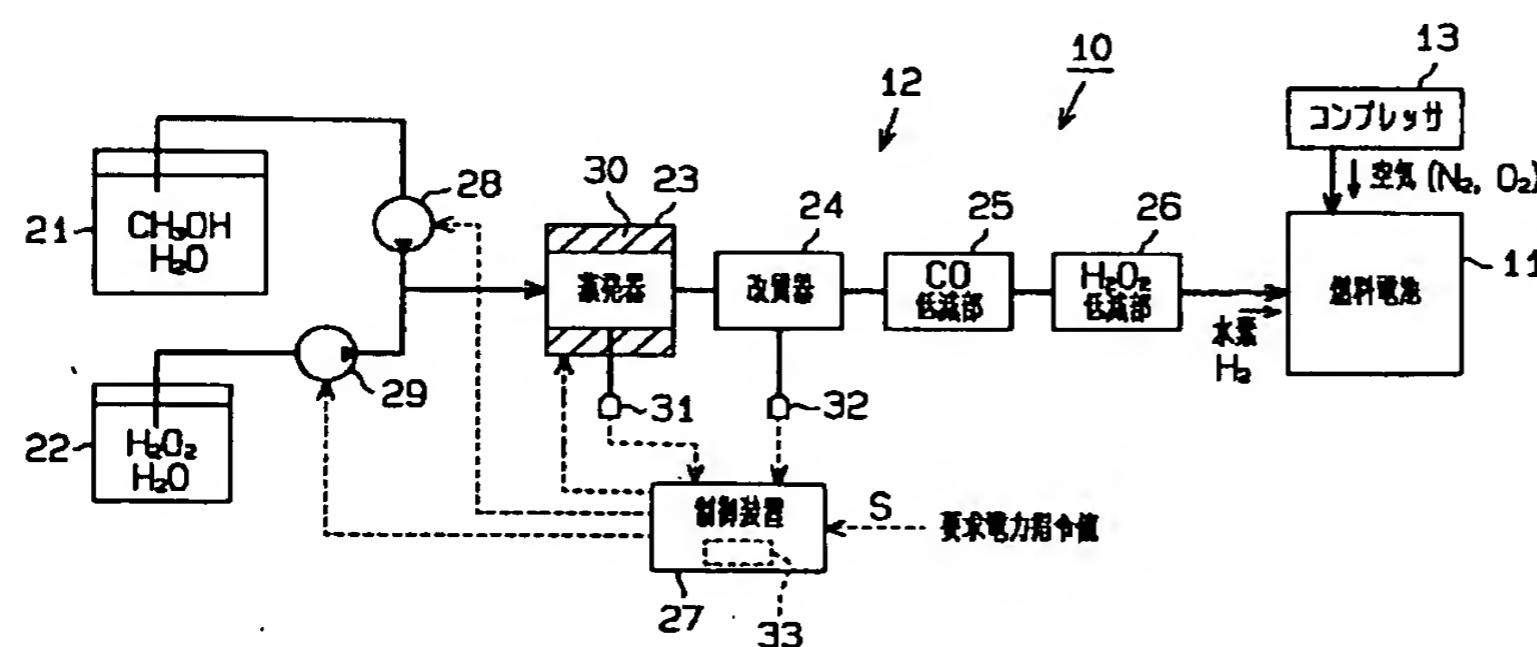
【図18】従来の燃料電池システムの概略構成図。

【符号の説明】

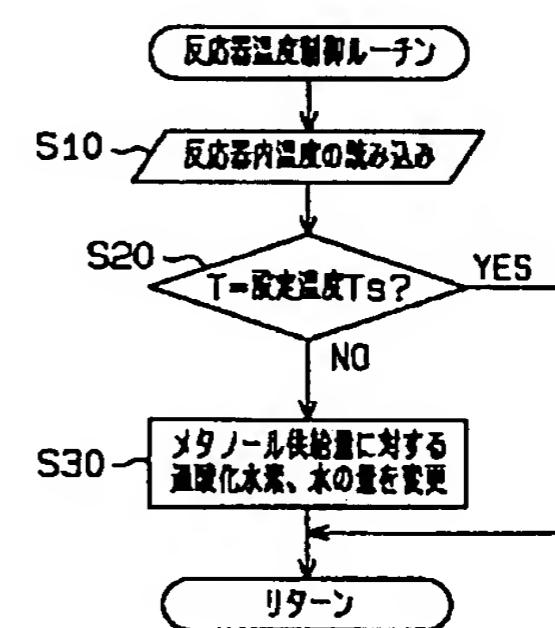
10…燃料電池システム、11…燃料電池、12…燃料改質装置、21, 22…燃料収容手段を構成する燃料タンク、23…気化手段としての蒸発器、24…改質手段として改質器、26…過酸化水素低減手段としての過酸化水素低減部、27…燃料供給制御手段、投入量制御手

段及び温度制御手段を構成する制御装置、28, 29, 46, 47, 48…燃料供給制御手段、投入量制御手段及び温度制御手段を構成するポンプ、32…温度制御手段を構成する温度センサ、35, 35a, 35b…触媒担持材、43, 44, 45…燃料収容手段を構成する燃料タンク、53…燃料収容手段としての燃料タンク、54…燃料供給制御手段及び投入量制御手段を構成するポンプ、56…温度調節手段としてのヒータ、75…燃料供給手段としての燃料分散供給管、75a…供給口、77…仕切壁、78, 79…反応室、84…発熱部としての触媒担持材、86…過酸化水素製造手段としての過酸化水素製造装置。

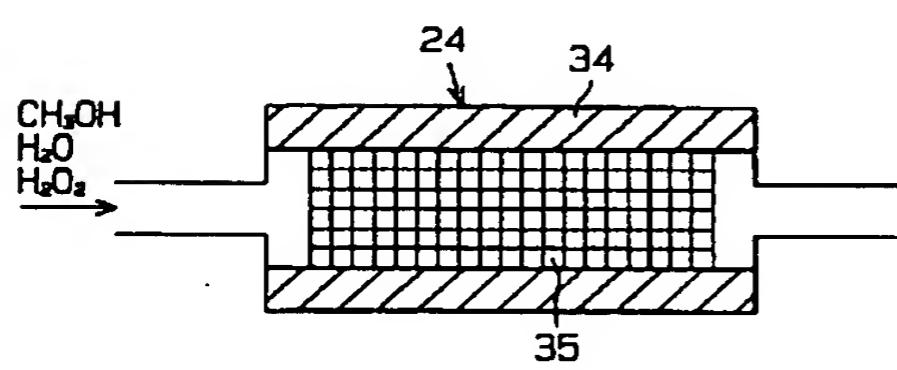
【図1】



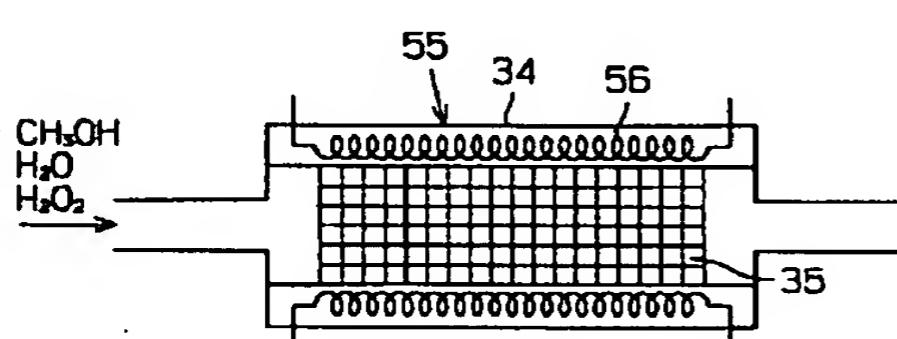
【図3】



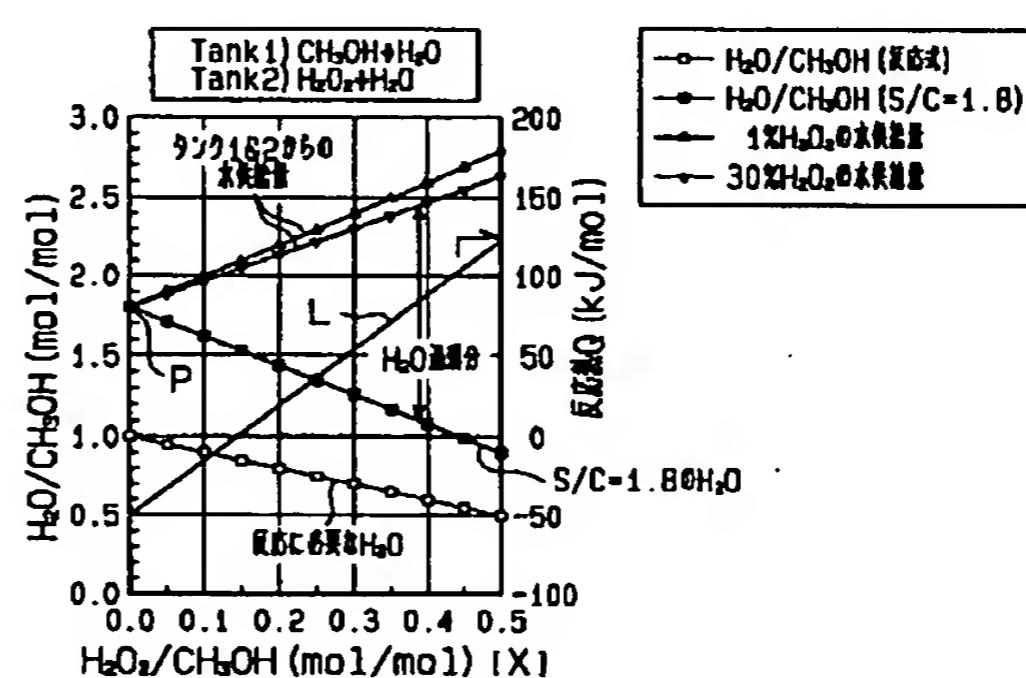
【図2】



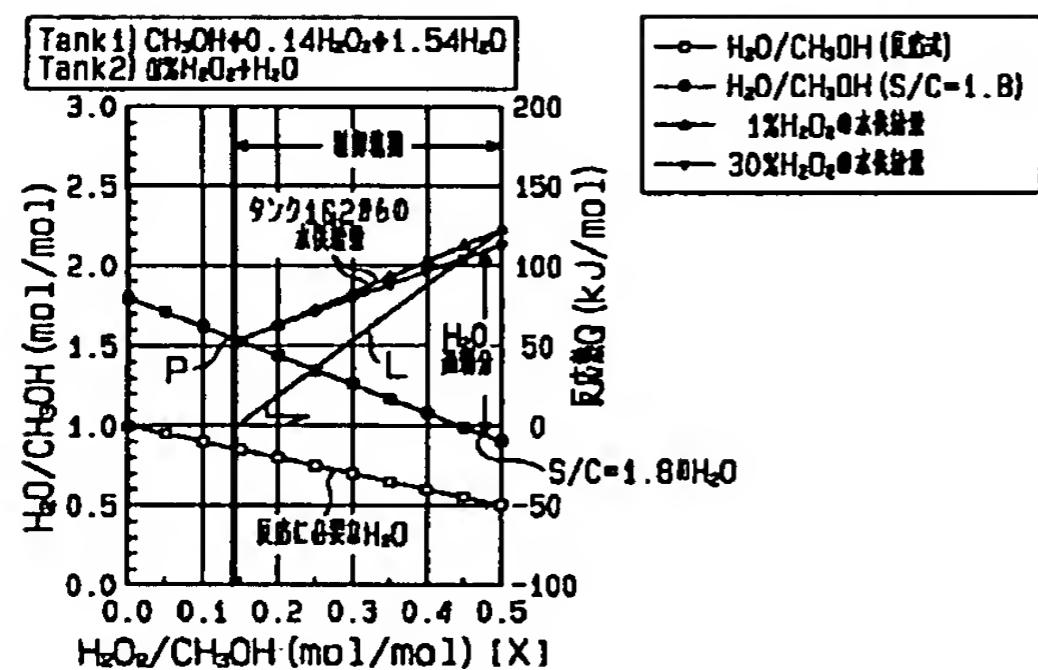
【図10】



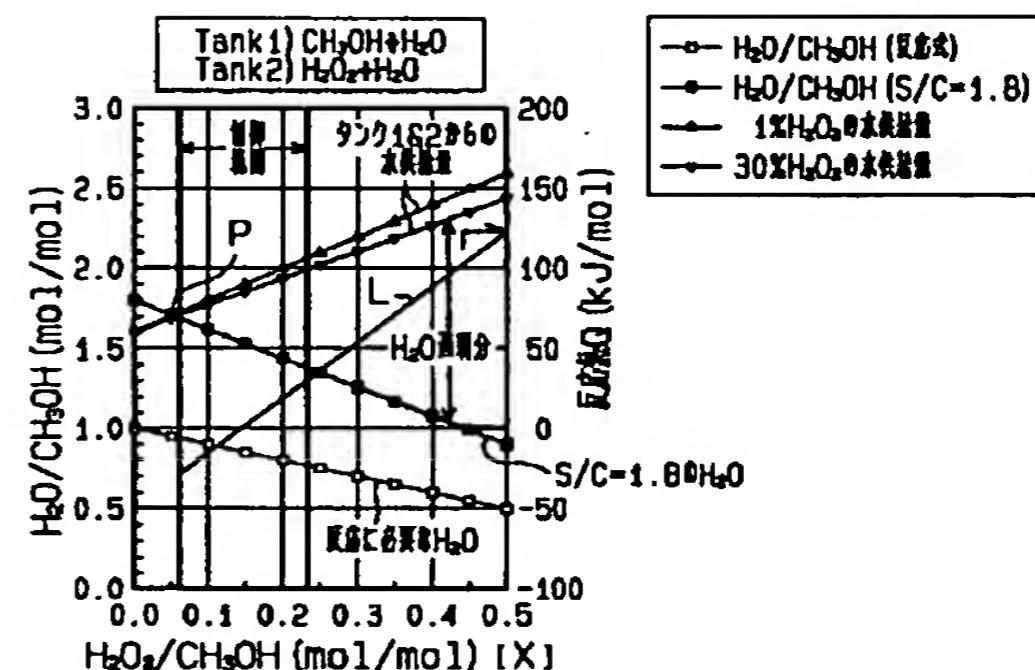
【図4】



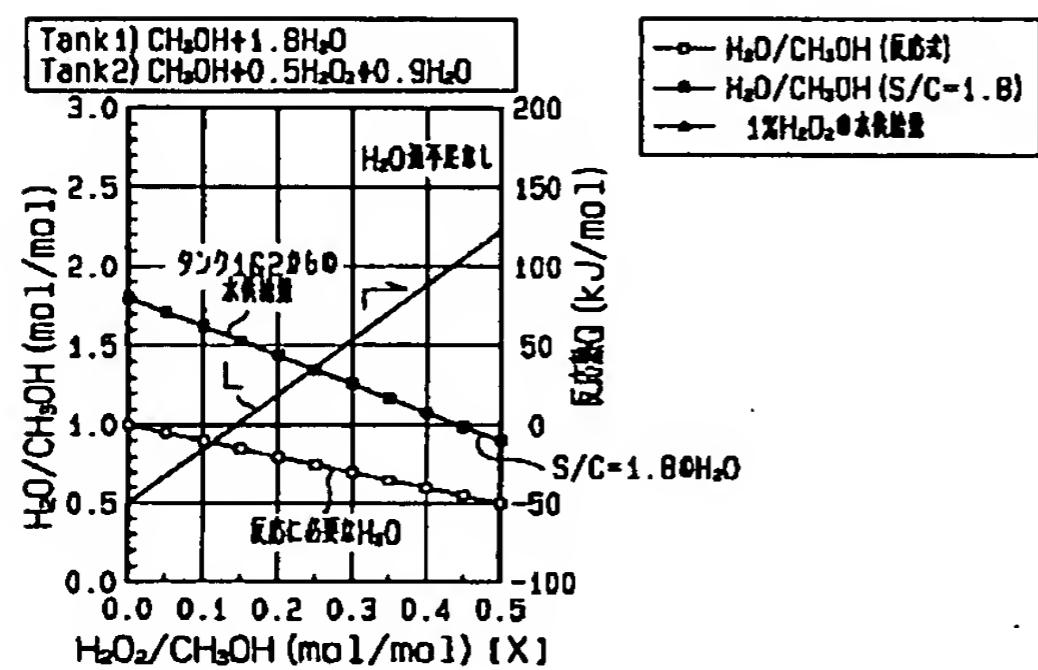
〔図5〕



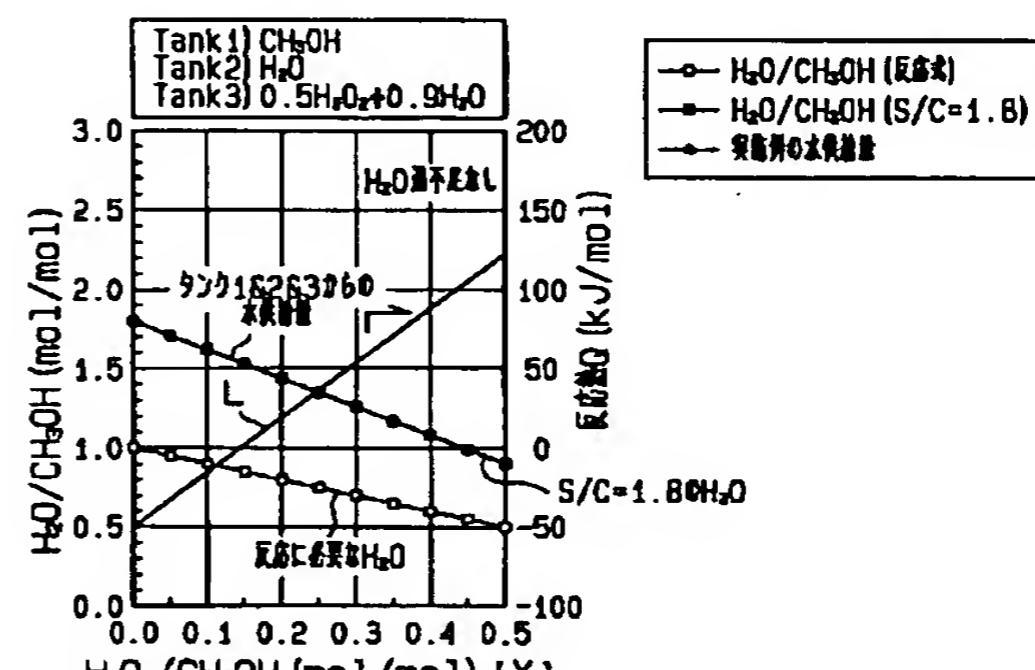
【四六】



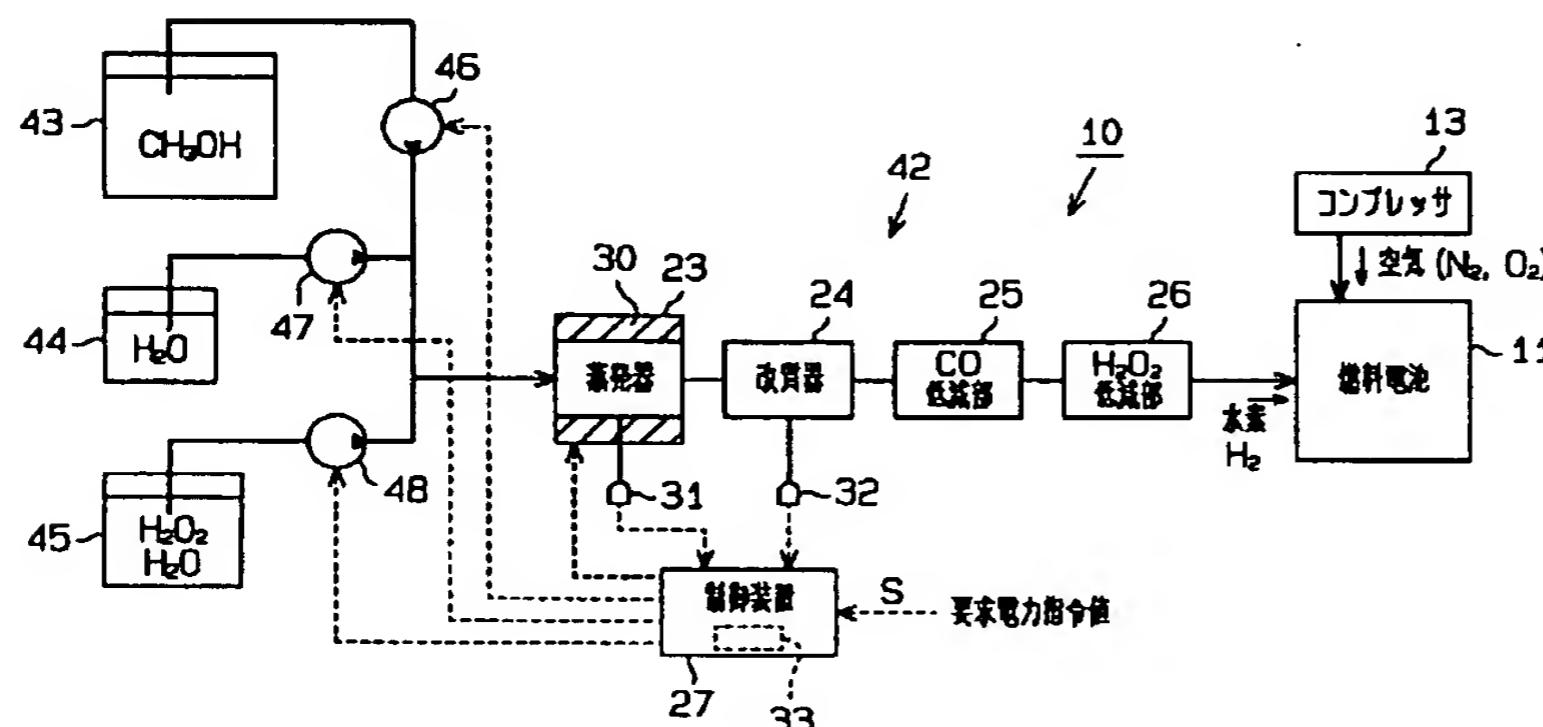
【四七】



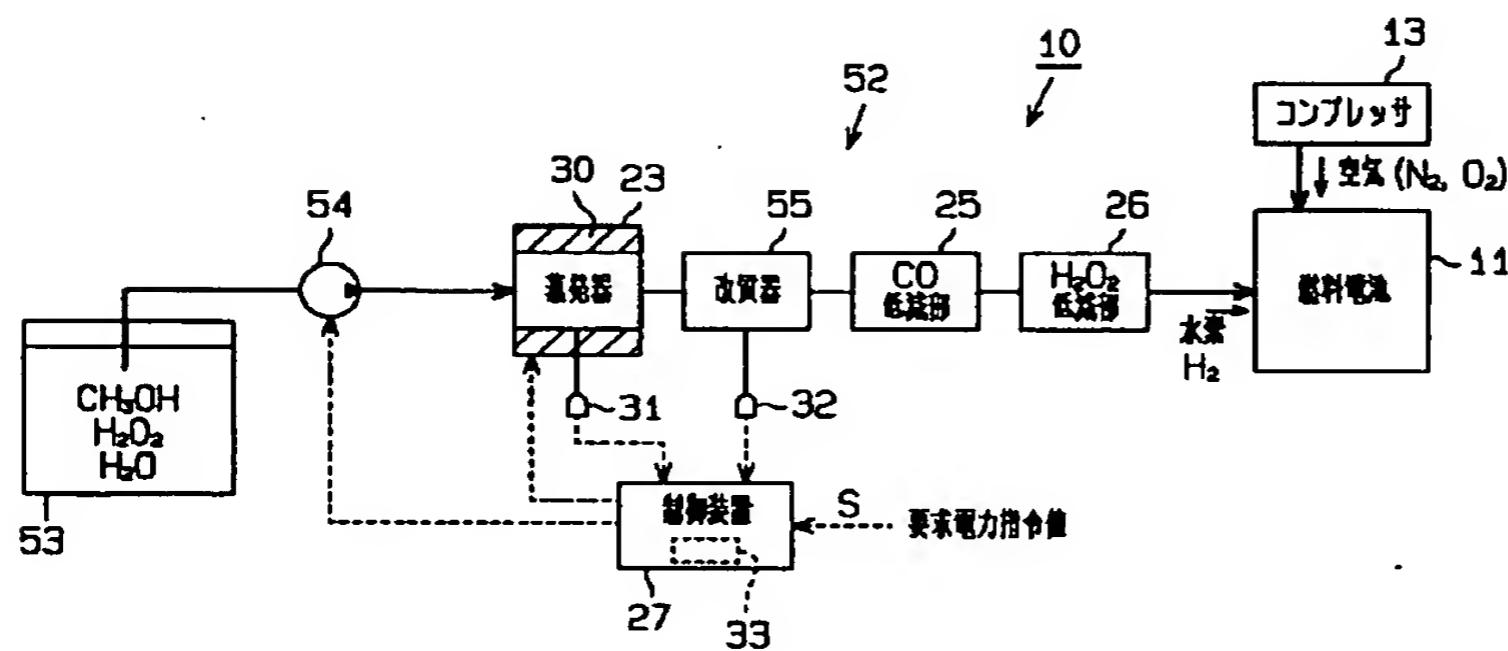
【四九】



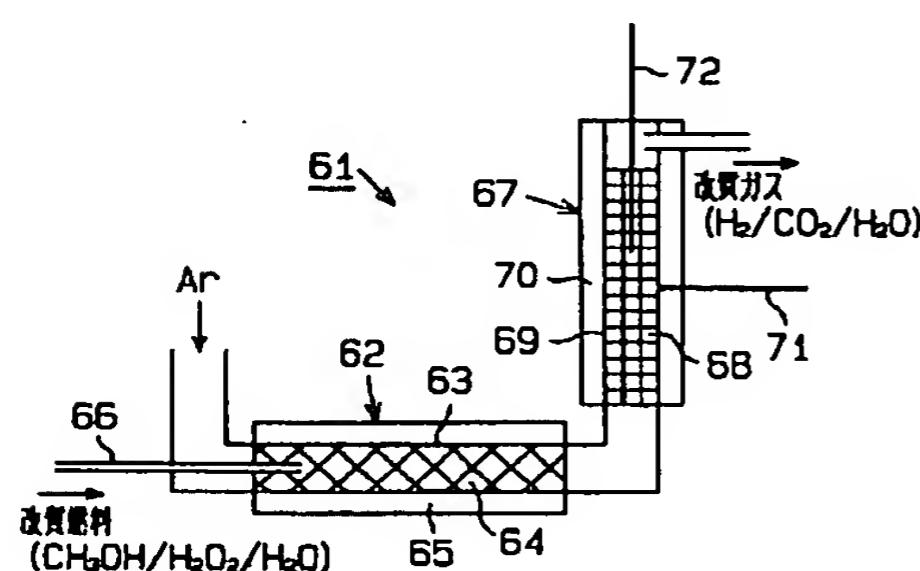
〔图8〕



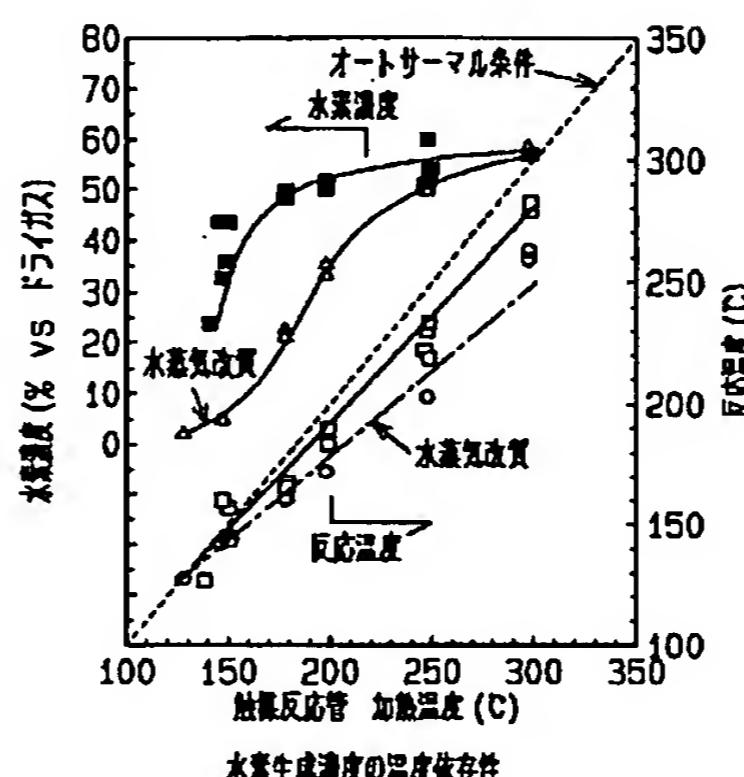
【図11】



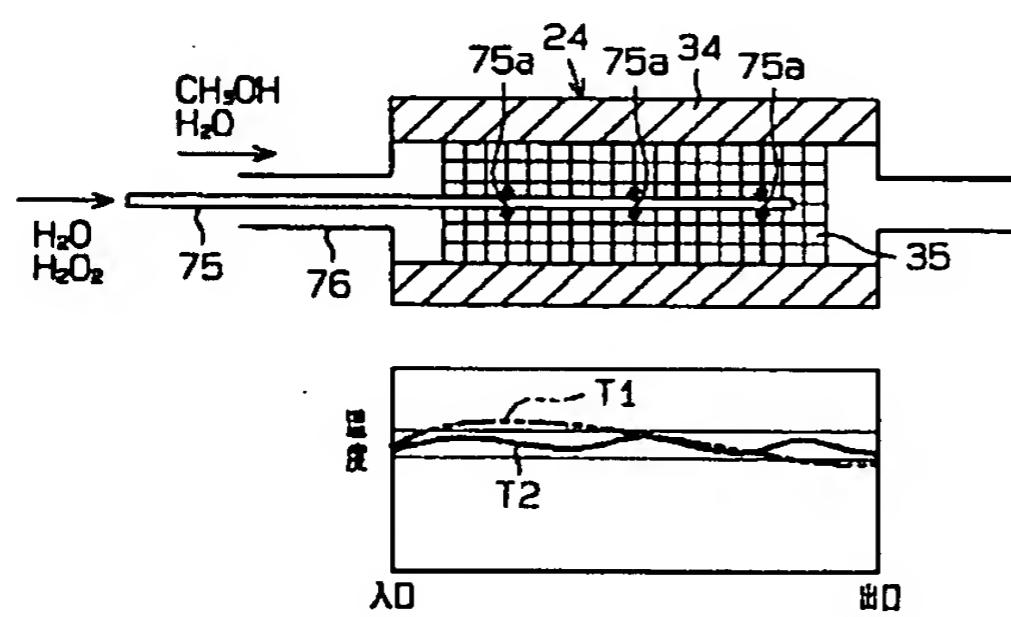
【図12】



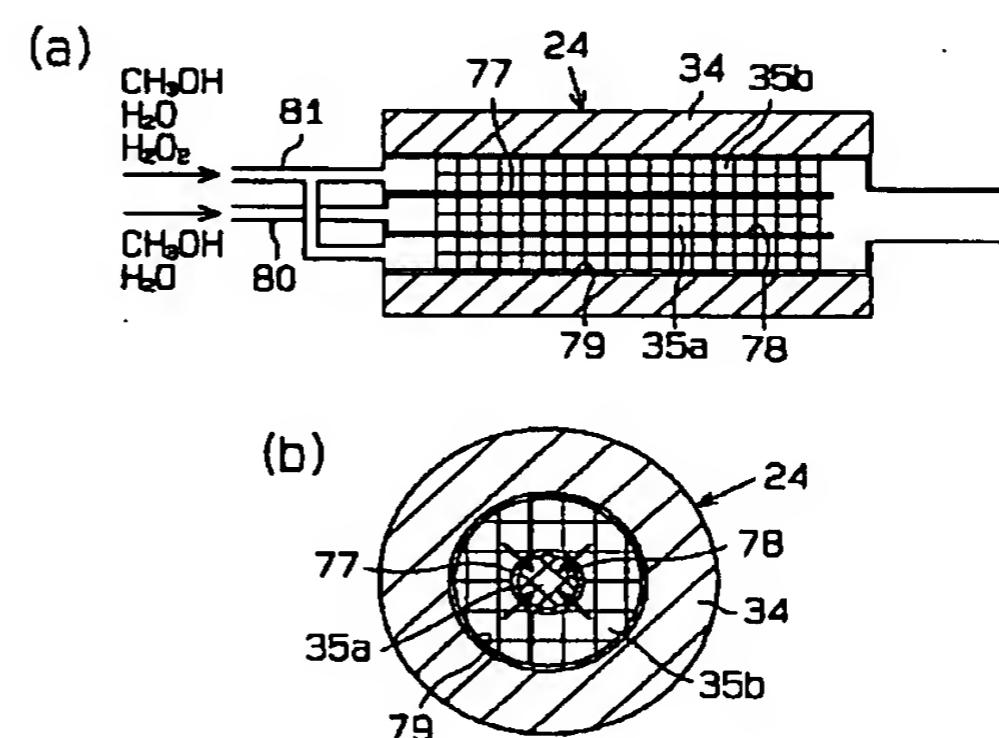
【図13】



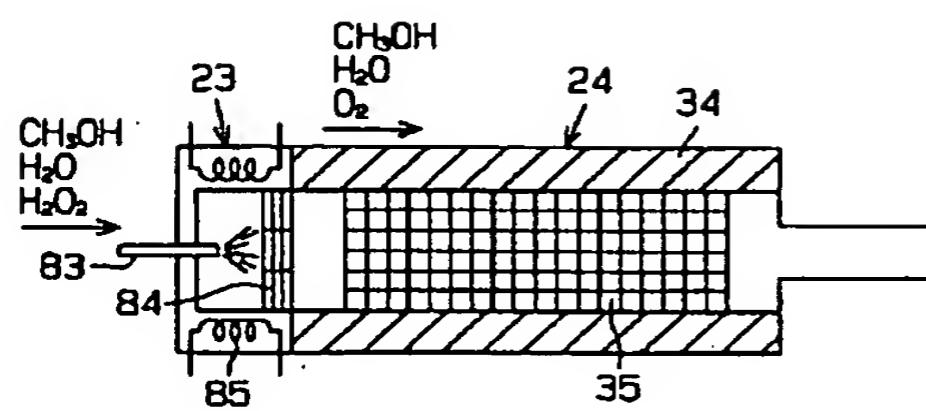
【図14】



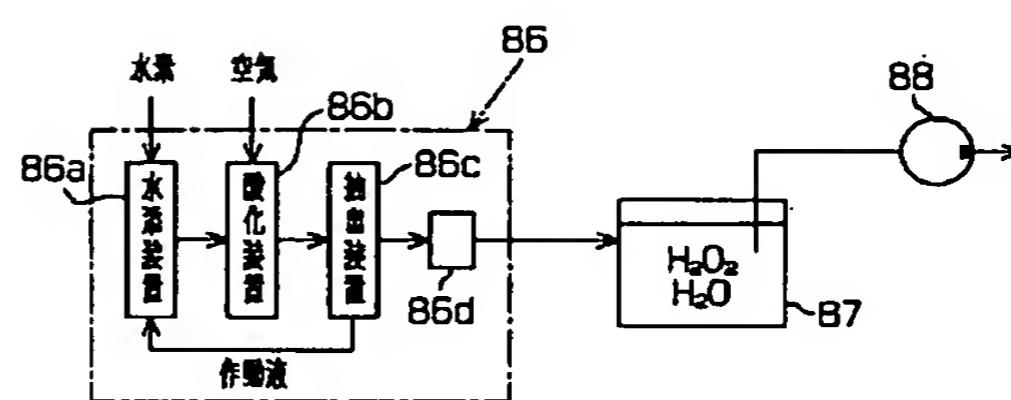
【図15】



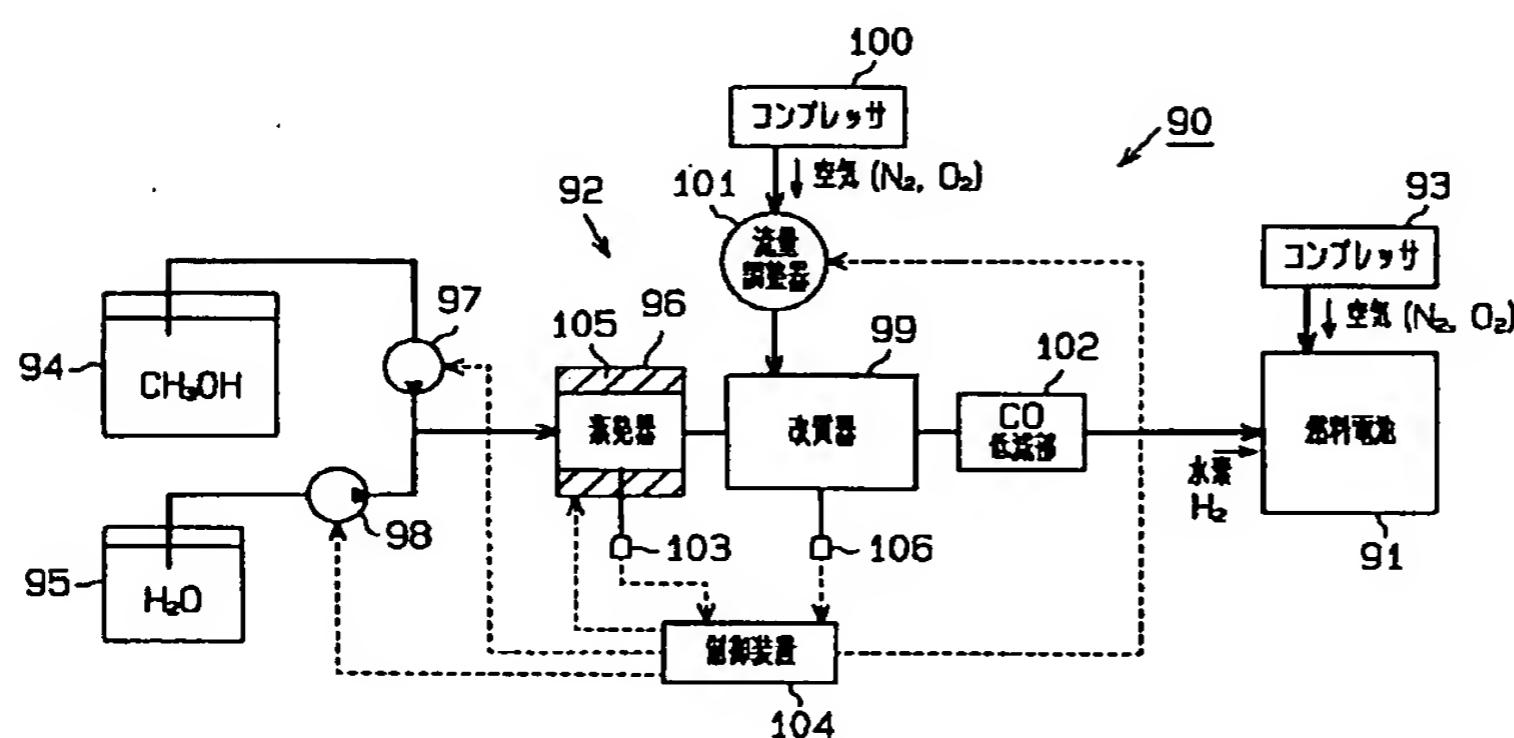
【図16】



【図17】



【図18】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4G040 EA02 EA03 EA06 EA08 EB03  
 EB14 EB18 EB22 EB33 EB43  
 FA04 FB01 FC07 FE04  
 5H027 AA06 BA01 BA16 BA17 CC06